

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

На правах рукопису

ПЕРЕВЕРЗЄВ МИКИТА ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 535.37, 535.373.2: 667.287 –022.532

**ПЛАЗМОННЕ ПІДСИЛЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ J-АГРЕГАТИВ
ТІАЦІАНІНОВОГО ТА ПСЕВДОІЗОЦІАНІНОВОГО БАРВНИКІВ
НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА ТА ЗОЛОТА**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

**Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Науковий керівник:
Сорокін Олександр Васильович
кандидат фіз.-мат. наук,
старший науковий співробітник

Харків – 2017

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ІЗ ОРГАНІЧНИМИ ЛЮМІНОФОРАМИ У МОНОМЕРНОМУ ТА АГРЕГАТНОМУ СТАНАХ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1. Плазмонний резонанс у металевих наночастинках	11
1.2. Взаємодія металевих наночастинок з органічними люмінофорами	13
1.3. Молекулярні агрегати органічних люмінофорів..	18
1.4. Екситон-плазмонна взаємодія в гібридних матеріалах на основі молекулярних агрегатів і металевих наночастинок.....	22
1.5. Постановка завдання до дисертаційної роботи.....	32
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	34
2.1. Обладнання оптичної спектроскопії	34
2.1.1. Реєстрація спектрів поглинання	34
2.1.2. Реєстрація люмінесцентних спектрів.....	35
2.1.3. Мікроспектроскопічне обладнання.....	36
2.1.4. Вимірювання загасання люмінесценції	37
2.1.5. Обладнання для низькотемпературних досліджень.....	39
2.1.6. Додаткові дослідження.....	39
2.2. Об'єкти дослідження і методи приготування зразків	40
2.2.1. J-агрегати поліметинових барвників.....	40
2.2.2. Колоїдні наночастинки срібла та золоту.....	42
2.2.3. Формування J-агрегатів та комплексів J-агрегат – наночастинки в полімерних плівках	45
2.2.4. Метод формування полімерної оболонки навколо срібних наночастинок.....	47

Висновки до розділу 2	48
РОЗДІЛ 3 ПІДСИЛЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ J-АГРЕГАТІВ	
ТІАЦІАНІНУ ЗА РАХУНОК ВЗАЄМОДІЇ З ПЛАЗМОННИМ	
РЕЗОНАНСОМ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА.....	49
3.1. Плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціаніну в	
водних розчинах	49
3.2. Плазмонне підсилення люмінесценції мономерів та J-агрегатів	
тіаціаніну у полімерних плівках	63
3.2.1. Плазмоне підсилення люмінесценції мономерів ТС	63
3.2.2. Плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС у плівках	
L-b-L	68
Висновки до розділу 3	73
РАЗДЕЛ 4 ВПЛИВ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ НАНОЧАСТИНОК	
ЗОЛОТА НА ЕКСИТОННУ ДИНАМІКУ У J-АГРЕГАТАХ	
ПСЕВДОІЗОЦІАНІНУ, СФОРМОВАНИХ В ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ.....	75
4.1. Плазмоне підсилення люмінесценції J-агрегатів PIS у	
полімерних плівках	75
4.2. Автолокалізація екситонів J-агрегатів PIS	92
4.2.1. Екситон-фононна взаємодія для J-агрегатів PIS у водних	
розчинах	92
4.2.2. Автолокалізація екситонів J-агрегатів PIS у полімерних плівках...	95
4.2.3. Вплив плазмонного резонансу золотих наночастинок на	
вільні та автолокалізовані екситони J-агрегатів PIS у L-b-L плівках	105
Висновки до розділу 4	110
ВИСНОВКИ.....	111
ПРИМІТКИ	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	113

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

PIC	1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодид, псевдоізоціанін
TC	3,3'-дісульфопропил-5,5'-діхлоротіаціанін натрію, тіаціанін
TC-C2	3,3'-діетіл-тіаціанін бромід
PSS	полі(4-стиренсульфонат натрію)
PDDA	полі(діалілдіметиламонію хлорид)
SIF	срібні острівцеві плівки
R6G	барвник родамін 6G
PBC	полівініловий спирт
НЧ	наночастинки
ДМФА	диметилформамид
ЕПВ	екситон-плазмонна взаємодія
(Л)ППР	(локальний) поверхневий плазмонний резонанс
СЕМ	скануюча електрона мікроскопія
ПЕМ	просвічуюча електрона мікроскопія
АСМ	атомно-силова мікроскопія
IRF	апаратна функція приладу
FRET	безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження
ЕДТА	етилендіамінтетраоцтова кислота
L-b-L	пошарове нанесення плівок
MEF	металеве підсилення флуоресценції
TRES	спектри люмінесценції, розділені за часом

ВСТУП

Актуальність теми. Високовпорядковані молекулярні агрегати ціанінових барвників (так звані J-агрегати) являють собою нанокластери нековалентно зв'язаних органічних люмінофорів, сформованих у вигляді лінійних і замкнених молекулярних ланцюжків, які у свою чергу можуть утворювати складні циліндричні структури. Унікальні оптичні властивості J-агрегатів пов'язані з колективізацією їх електронних збуджень внаслідок трансляційної симетрії вздовж молекулярних ланцюжків і утворенням екситонів Френкеля. J-агрегати характеризуються надвисокими коефіцієнтами екстинкції, ефективною міграцією енергії екситонних збуджень, рекордно високими коефіцієнтами нелінійними кубічної сприйнятливості тощо. Це зумовлює значний інтерес до них як з погляду фундаментальної молекулярної оптики, так і з погляду перспектив практичного застосування. Матеріали з великим і швидким оптичним відгуком необхідні для майбутніх застосувань в оптичних пристроях комунікацій і передачі інформації, наприклад у якості оптичних перемикачів у комп'ютерах. Але в деяких випадках, наприклад при формуванні у вигляді твердих зразків, J-агрегати демонструють низький квантовий вихід люмінесценції, тому питання підвищення квантового виходу є актуальним.

Наночастинки благородних металів проявляють надзвичайну здатність впливати на електромагнітне поле в нанометровому масштабі. Вони отримують свої унікальні оптичні властивості за можливості підтримування колективних коливань їх електронів у зоні провідності, відомих як локалізовані поверхневі плазмонні резонанси. Ці плазмонні наноструктури в даний час є предметом інтенсивних наукових досліджень, як фундаментальних, так і прикладних. Через здатність до значного концентрування електромагнітного поля у нанометровій області навколо металевих наночастинок, вони є перспективними для підвищення ефективності сонячних енергетичних перетворювачів, світло-випромінюючих пристроїв, і оптичних сенсорів. Встановлено, що при розташуванні люмінофорів на певній відстані від металевих наночастинок, люмінесценція люмінофорів може

підсилюватися в десятки разів внаслідок взаємодії з локальним полем наночастинок, в той час як при тісному контакті люмінесценція повністю згасає внаслідок безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження.

При дослідженні взаємодії J-агрегатів з металевими наночастинками виявлено низку нових ефектів внаслідок екситон-плазмонної взаємодії, таких як формування нових гібридних електронних станів та інших. Тому створення гібридного комплексу на основі металевих наночастинок та агрегатів люмінесцентних барвників викликають значний інтерес науковців. Але основна їх увага зосереджена на випадку сильної екситон-плазмонної взаємодії при якому люмінесценція J-агрегатів погашена. При цьому інформація стосовно впливу металевих наночастинок на люмінесцентні характеристики J-агрегатів відсутня. Тому тема дисертаційної роботи, яка присвячена встановленню впливу плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Дослідження механізмів формування оптичних та люмінесцентних властивостей нанокомпозитних матеріалів» («Сенатор», 2011-2013 рр., номер держреєстрації 0111U001892), «Розробка технологій отримання гібридних органіко-неорганічних наноструктурованих люмінесцентних матеріалів» («Гібрид», 2012-2016 рр., номер держреєстрації 0112U001897), проекту «Динаміка екситонних збуджень в люмінесцентних наноструктурованих матеріалах на основі кластерів органічних люмінофорів» (2011-2012 рр., номер держреєстрації 0111U008317) за грантом НАН України для молодих вчених, «Фотоніка нанокомпозитних систем на основі органічних люмінофорів» (2013, номер держреєстрації 0113U002774) за грантом ДФФД № Ф53.2/052. У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як аспірант та в якості виконавця.

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового (ТС) та псевдоізоціанінового (РІС) барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- визначити вплив мікрооточення на оптичні властивості J-агрегатів ТС і РІС при їх формуванні у водних розчинах і полімерних плівках;
- відпрацювати методи формування колоїдних композитів на основі наночастинок срібла, вкритих полімерної оболонкою з контрольованою товщиною;
- відпрацювати методи формування композитних полімерних плівок з контрольованою товщиною, які містять наночастинок срібла та золота і J-агрегати ТС і РІС;
- виявити вплив плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні характеристики J-агрегатів ТС і РІС барвників в залежності від відстані між ними.

Об'єкт дослідження: екситон-плазмонна взаємодія у гібридних органіко-неорганічних комплексах на основі J-агрегатів тіаціанінового і псевдоізоціанінового барвників і наночастинок срібла і золота, та її вплив на люмінесцентні властивості J-агрегатів.

Предмет дослідження: оптичні властивості J-агрегатів ТС і РІС барвників з різною структурою при їх формуванні в різних середовищах (водних розчинах, полімерних плівках) за присутності наночастинок золота і срібла.

Методи дослідження: люмінесцентна спектроскопія, лазерна спектроскопія з часовим розділенням, люмінесцентна мікроскопія та мікроспектроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, методи спектрофотометрії та спектроскопії збудження люмінесценції.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено вплив плазмонного резонансу наночастинок золота та срібла на люмінесцентні властивості J-агрегатів ціанінових барвників. Встановлено, що найбільше підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС та PIS досягається на їх відстані близько 16 нм від наночастинок срібла та золота, відповідно.
2. Вперше визначено умови підсилення люмінесценції J-агрегатів ціанінових барвників при взаємодії з наночастинками золота та срібла. Показано, що основними чинниками, що впливають на коефіцієнт підсилення є узгодження частот екситонної та плазмонної смуг, довжина делокалізації екситонів і щільність контакту між наночастинками і агрегатами.
3. Вперше виявлено вплив плазмонного резонансу на довжину делокалізації екситонів в J-агрегатах ціанінових барвників.
4. Встановлено зміну структури і оптичних характеристик J-агрегатів PIS при їх формуванні в поліелектролітних плівках. Показано, що замість одновимірної ниткоподібної структури, характерної для даних J-агрегатів у водних розчинах, у поліелектролітних плівках агрегати виявляють двовимірні острівцеподібні структури зі значним статичним безладом.
5. Вперше для J-агрегатів PIS доведена можливість автолокалізації екситонів при температурі рідкого азоту внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії в умовах високого ступеню статичного безладу.
6. Вперше виявлено, що в умовах співіснування вільних і автолокалізованих екситонів в J-агрегатах екситон-плазмонна взаємодія може приводити до селективного підсилення люмінесценції вільних екситонів.

Практичне значення отриманих результатів полягає, насамперед, в отриманні нових знань стосовно особливостей екситон-плазмонної взаємодії в гібридних комплексах, сформованих з металевих наночастинок та органічних впорядкованих нанокластерів (J-агрегатів) та чинників, що на неї впливають. Отримані експериментальні результати щодо керування люмінесцентними характеристиками J-агрегатів ціанінових барвників можуть використовуватися

для розробки нових оптичних матеріалів на основі органічних нанокластерів, оптичні властивості яких можуть контролюватись. Ідеї та підходи, розвинуті в роботі, можуть бути використанні при створенні нових оптико-електронних приладів, таких як сонячні батареї, світловипромінюючі пристрої, біосенсиори. Результати, викладені в дисертаційній роботі, можуть використовуватися для кращого розуміння механізмів взаємодії металевих наночастинок з агрегатами люмінофорів. Методи формування гібридних комплексів у різних середовищах можуть використовуватися для створення нового класу люмінесцентних матеріалів, що можуть бути застосовані в різноманітних галузях науки.

Особистий внесок здобувача полягає у тому, що він брав безпосередню участь у формулюванні мети і завдань дисертації, виборі об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментів. Автором власноруч було приготовлено всі досліджувані зразки. Здобувач опрацював отримані експериментальні дані, брав участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написанні статей. В опублікованих зі співавторами наукових працях особистий внесок здобувача полягає у такому:

- у наукових працях [1,6-9] здобувачем встановлено спектральні властивості J-агрегатів тіаціаніну у водному розчині при їх взаємодії з наночастинами срібла, навколо яких сформовано поліелектролітні оболонки з різною товщиною;

- у наукових працях [3,11,12,15] автором досліджено люмінесцентні властивості J-агрегатів псевдоізоціаніну, що сформовані в полімерних плівках, встановлено вплив на них наночастинок золота, що відокремлені від J-агрегатів полімерним прошарком з керованою товщиною;

- у працях [2,4] виявлено вплив наночастинок срібла на оптичні властивості мономерів та агрегатів барвника ТС у полімерних плівках;

- у наукових працях [5,10,13,14] здобувачем показано зміну структури J-агрегатів PIS при формуванні в поліелектролітних плівках, виявлено нову довгохвильову смугу люмінесценції при температурі $T = 77\text{ K}$, показано, що вона

появляється внаслідок автолокалізації екситонів, проведено всебічні спектральні дослідження впливу цього процесу на оптичні характеристики J-агрегатів PIC.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи Переверзева М. В. були представлені на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics». – Kharkiv (Ukraine), 2012, 2013, 2014, 2015; International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS)». – Kharkiv (Ukraine), 2013, 2015; XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». – Beregove (Crimea, Ukraine), 2013; IV международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)». – Киев (Украина), 2013; XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах». – Харків (Україна), 2013; XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». – Chynadiyovo (Zakarpattia, Ukraine), 2015; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Kyiv (Ukraine), 2015.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 15 наукових працях. З них 5 статей у міжнародних і вітчизняних фахових журналах та 10 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Дисертація викладена на 111 сторінках тексту, ілюстрована 70 рисунками. Список використаних джерел містить 179 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 132 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ІЗ ОРГАНІЧНИМИ ЛЮМІНОФОРАМИ У МОНОМЕРНОМУ ТА АГРЕГАТНОМУ СТАНАХ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Плазмонний резонанс у металевих наночастинках

Давно відомо, що дрібні частинки різноманітних речовин володіють інакшими властивостями, ніж ті самі речовини з більш великими розмірами частинок. Люди займалися нанотехнологіями і не здогадувалися про це [16]. Наприклад, металеві наночастинки золота та срібла знаходять у кольоровому склі, починаючи за прадавніх часів (Чаша Лікурга, II століття до н. е.) та за часів середньовіччя (у вітражах готичних соборів) [17-18]. Тільки у XIX столітті М. Фарадей вперше розробив методику приготування колоїдних розчинів золота та описав їх оптичні властивості. Ці розчини вже 200 років зберігають свою стабільність [19].

Колоїдні розчини золотих наночастинок (можна варіювати їх розмір від 1 до 100 нм) мають темно-червоний колір [20]. Це пояснюється збудженням поверхневих плазмонів в таких наночастинках [21]. Явище поверхневого плазмонного резонансу (ППР) виникає завдяки узгодженному руху електронів провідності, що взаємодіють з електромагнітним полем [20-22]. Інтенсивний колір колоїдного розчину пояснюється значеними коефіцієнтами екстинкції при збігу частот електромагнітного поля і коливань електронів. Частота і ширина піку поглинання ППР при цьому залежить від розміру частинок, їх форми, а також діелектричних функцій металу і навколишнього середовища [23]. Частинки благородних металів, таких як золото, срібло і мідь, виявляють значне поглинання у видимій області, тоді як більшість інших перехідних металів мають широкі і слабкі смуги поглинання в ультрафіолетовій частині спектру [23]. Ця різниця обумовлена міцним зв'язком між плазмонними збудженнями і міжзонними переходами. До того ж електрони провідності в благородних металах слабо

взаємодіють з іонною ґраткою, елементи якої по суті є тільки центрами розсіювання [24]. Це призводить до того, що благородні метали поляризуються набагато сильніше, завдяки чому плазмонний резонанс зміщується в червону область спектра і звужується.

Колоїдні наночастинки (НЧ) благородних металів застосовуються в таких областях науки, як матеріалознавство [25], біофізика [26], молекулярна електроніка і флуоресцентна інженерія [27]. Зокрема, НЧ перспективні для застосування в якості яскравих люмінесцентних маркерів з підвищеною світлостійкістю для флуоресцентної мікроскопії, сенсорної технології і мікрочіпів [27].

За рахунок взаємодії з ППР металевих НЧ спостерігається підсилення флуоресценції молекул поблизу поверхні НЧ [28-30]. Така взаємодія може приводити до зменшення терміну життя збудженого стану, тим самим покращуючи фотостабільність барвника [31]. Оптичні властивості флуоресцентної молекули дуже сильно залежать від конкуренції різних сил, що виникають внаслідок взаємодії з ППР металевих НЧ [28-30]. Це може призвести до гасіння флуоресценції молекул, розміщених на дуже малих відстанях від поверхні металу [32-33]. Вплив електромагнітного поля відбувається на відстанях до сотень нанометрів від ядра металевої НЧ, а отже, існує оптимальна відстань між металевою НЧ і флуоресцентною молекулою на якій флуоресценція підсилюється максимально [34]. Важливі фактори, які впливають на флуоресценцію такого гібридного комплексу: розмір і форма НЧ, орієнтація дипольних моментів флуоресцентного барвника по відношенню до нормалі до поверхні НЧ, перекриття смуги поглинання барвника зі смугою ППР металу, квантовий вихід флуоресценції молекул [34].

Серед металів, які добре застосовні на практиці, найбільш привабливими властивостями володіють срібло і золото, в деяких випадках мідь [26]. Однак золото і срібло найбільш стійкі до зовнішніх впливів. До того ж золото біологічно сумісне, з цим пов'язано його широке використання в якості плазмонного матеріалу, хоча його плазмонні властивості дещо гірші, ніж у срібла через вплив

міжзонних переходів, які в сріблі розташовані при більш високих частотах, тим самим менше впливаючи на плазмонні характеристики [26].

1.2. Взаємодія металевих наночастинок з органічними люмінофорами

Дослідження оптичних властивостей гібридних наноматеріалів становить інтерес для ряду фундаментальних завдань нанооптики [35-36] та для прикладних досліджень і розробок зі створення оптоелектронних і фотонних пристроїв нового покоління [37], таких як світловипромінюючі діоди [38-41], фотовольтаїчні елементи [42-43], елементи пам'яті [44] та фотонні перемикачі [45-47]. Вивчення оптичних властивостей гібридних наноструктур і розуміння ефектів, що виникають при їх взаємодії зі світлом, необхідно для низки актуальних застосувань оптики ближнього поля [48]. Композитні наноструктури використовуються в роботах зі створення нанолазерів і з генерації стимульованого випромінювання плазмон-поляритонів [48-51].

В останні роки було продемонстровано підсилення люмінесценції металевими наночастинками та значні зміни фотофізичних властивостей флуорофорів у присутності металевих наноструктур і наночастинок [52]. Плазмонне підсилення сильно залежить від деяких факторів, таких як хімічна природа, розмір, форма наноструктури і відстань до молекул флуорофора [52].

Тому у роботі [52] розглядається можливість використання методу пошарової збірки поліелектролітних плівок (L-b-L) для встановлення залежності металевого підсилення флуоресценції від відстані між барвником сульфородаміну В і плазмонних наноструктур (у формі срібних острівцевих плівок (SIF)). Варіювання відстані між флуорофором та SIF контролювалося за допомогою створення різної кількості шарів поліаніону PSS і полікатіону PDDA, що чергувалися [52]. Результати показали, що плазмонне підсилення флуоресценції дійсно залежить від відстані (Рис. 1.1) [52].

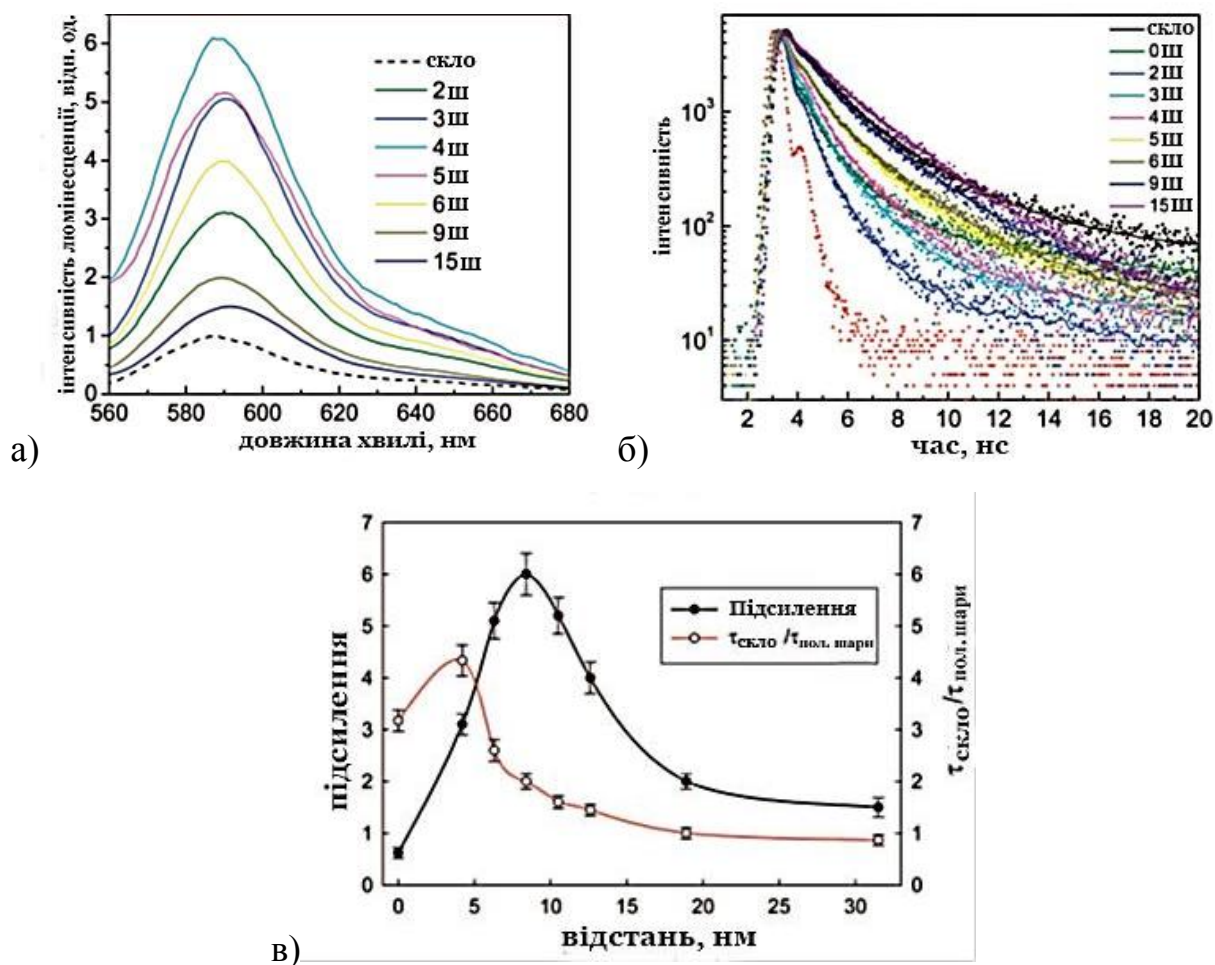


Рис. 1.1. Інтенсивність флуоресценції (а) і час життя флуоресценції (б) сульфорадаміну В у залежності від кількості полімерних шарів між SIF та барвником (відстані). Діаграма (в) демонструє вплив відстані барвника від SIF на підсилення його флуоресценції і співвідношення середніх часів життя $\tau_{\text{скло}} / \tau_{\text{пол.шари}}$ [52].

Відповідно, спостерігалось максимальне шестикратне збільшення інтенсивності флуоресценції на відстані ~ 9 нм від моношару барвнику до наноструктурованої металевої поверхні, тоді як підсилення знижувалось у $\sim 1,5$ рази при відстані близько 30 нм [52]. Мінімальні часи життя були приблизно в 4 рази менше, ніж у випадку без срібних НЧ. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу (криві загасання) проаналізовані за допомогою моделі розподілу часів життя, завдяки чому було виявлено вплив відстані на взаємодію металевих НЧ і флуорофору в нанометровому діапазоні [52]. Дослідження дає

поліпшене розуміння взаємодії між плазмонними наноструктурами і флуорофором та, що більш важливо, легку в приготуванні, недорого альтернативну електростатичну методику пошарового нанесення для контролю відстані від зонда до поверхні металу [52].

В останні роки помітно активізувалися дослідження оптичних властивостей різноманітних композитних наноструктур типу метал/діелектрик і метал/напівпровідник [53]. Оптичні властивості металевих наночастинок добре відомі, в той час як гібридні металовмісні наночастинки мають ряд унікальних особливостей [53]. Так у роботі [53] проводилося дослідження фотозбудження флуоресценції барвників, що здійснювалося в максимумі поглинання наночастинок (срібла, золота) з метою резонансного збудження поверхневих плазмонів з подальшою диполь-дипольною передачею електромагнітної енергії на електронні стани молекул барвника. При вивченні взаємодії срібних НЧ з флуоресцентним барвником родаміном 6Ж (R6G) встановлено, що плазмонне підсилення інтенсивності флуоресценції барвника R6G у плівках полівінілового спирту (ПВС) у чотири рази ефективніше, ніж у водному розчині [54]. Так на середніх відстанях відбувається «підкачка» енергії від поверхневих плазмонів до електронних станів молекул барвника, а при подальшому зближенні взаємодіючих частинок відбувається посилення «металевого» гасіння в результаті безвипромінювальних втрат плазмонної енергії на наночастинках [55]. Тому ефективність впливу НЧ срібла і золота на електронні стани молекул визначається процесами резонансного переносу плазмонної енергії від металевих НЧ [55]. За рахунок оптичних властивостей барвника і властивостей високочастотної провідності металевих НЧ, такі гібридні комплекси широко застосовуються в оптоелектроніці і нанотехнології, при створенні мікросхем і наносенсорів у цілях прискорення процесів передачі окремих імпульсів і сигналів за допомогою плазмонної енергії [56-58]. Ще у одній групі вчених було досліджено вплив срібних наночастинок на спектральні властивості барвника R6G. Були вироблені полімерні плівки, що склалися з барвника R6G, срібних НЧ та ПВС.

Встановлено дворазове збільшення інтенсивності флуоресценції за рахунок взаємодії з металевими НЧ [59].

Вплив ППР нанорозмірних металевих частинок на флуорофори проявляється в тому, що інтенсивність випромінювання останніх може істотно змінюватися поблизу поверхні металу [60]. Тобто НЧ металів змінюють оптичні властивості органічних барвників: змінюються спектри поглинання і флуоресценції, за рахунок взаємодії молекул барвника з полем поблизу плазмонних наночастинок [61]. Так для підсилення флуоресценції молекул органічного барвника R6G були розроблені острівцеві срібні покриття. Виявилось, що данні острівці також спроможні підсилювати флуоресценцію барвника R6G у водному розчині [62]. Подібне підсилення інтенсивності спектру поглинання барвника пов'язано з впливом електромагнітного поля наночастинок. Збудження ППР в НЧ провокує ефективне розсіювання світла і утворення посиленого електромагнітного поля поблизу їх поверхні [63]. Розсіяне світло може перепоглинатися фотоактивним компонентом системи R6G, чому сприяє перекривання смуг поглинання барвника R6G і ППР металу, тим самим значно збільшуючи кількість поглиненого світла системою в цілому [63]. Такі матеріали можуть бути використані для підвищення чутливості діагностичних систем [64]. Наприклад, у роботі [64] синтезовано колоїдний розчин наночастинок срібла в воді, який дозволяє спостерігати плазмонний резонанс зі специфічними смугами поглинання при довжинах 265 і 430 нм. Виявлено, що при спільній сорбції такого розчину на поверхні сілохрому з молекулами барвника R6G можна спостерігати підсилення флуоресценції даних молекул [64]. Аналогічний ефект перенесення енергії плазмонного збудження спостерігається і в підсиленні флуоресценції молекул R6G в діелектричній плівці ПВС при збудженні ППР на довжині хвилі 400 нм [64].

В експериментальній роботі [65] було успішно синтезовано багаточарові гібридні ансамблі в водному розчині, які склалися із наночастинок золота, SiO_2 і квантових точок CdTe (Рис. 1.2).

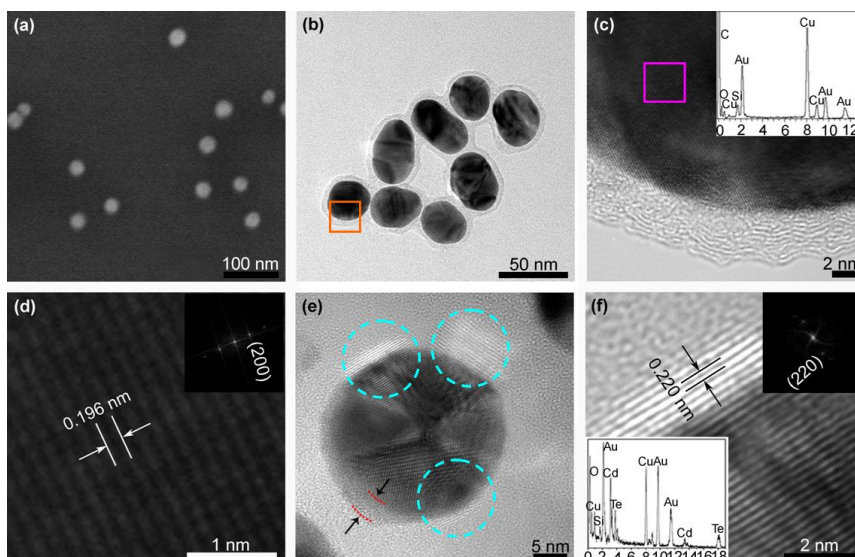


Рис. 1.2 СЕМ зображення (а), ПЕМ зображення (b) та ПЕМ зображення з високою роздільною здатністю (c) наночастинок золота; (d) гібридний комплекс Au-SiO₂ та його розмір; (e) ПЕМ зображення з високою роздільною здатністю комплексу Au-SiO₂-CdTe, де сині кола – квантові точки, чорні стрілки – товщина SiO₂ оболонки; (f) квантові точки CdTe та їх розмір [65].

Дані матеріали були підібрані таким чином, щоб спектри поглинання квантових точок CdTe перекривалися зі спектром поглинання наночастинок золота, при цьому очікувався вплив на флуоресценцію квантових точок CdTe [65]. Контролювати флуоресценцію даного комплексу було можливо шляхом варіювання товщини SiO₂ оболонки навколо золотих НЧ. В результаті досягнуто максимальне підсилення флуоресценції в десять разів при прошарку SiO₂ 4 нм [65]. Такий комплекс метал-діелектрик-квантові точки дозволив дослідити екситону динаміку квантових точок, що взаємодіють з ЛППР [65]. Це може бути використано в біомедицині для застосування «гібридного комплексу» в якості зонду.

Наночастинки також є хорошим засобом для підвищення слабкого оптичного випромінювання [66]. Даний ефект найбільш важливий для неефективних випромінювачів. Так молекули, що розміщені ближче до поверхні металевої наночастинки, більше підсилюються [66]. На прикладі наночастинок золота,

вбудованих в діелектрик GaN, показано, що ступінь підсилення сильно залежить від розміру наночастинок, а також відстані, що відділяє молекули від поверхні металу [66].

1.3. Молекулярні агрегати органічних люмінофорів

У більшості досліджень плазмонного підсилення флуоресценції органічних молекул останні використовуються лише у мономерній формі, оскільки їх агрегація може привести до додаткового гасіння флуоресценції [67]. Унікальною властивістю поліметинових барвників є здатність утворювати в розчинах або на поверхнях впорядковані асоціати, так звані J-агрегати [68]. J-агрегати являють собою високо впорядковані нанокластери нековалентно пов'язаних люмінофорів, організованих у вигляді лінійних і замкнутих молекулярних ланцюжків, які у свою чергу можуть утворювати більш складні ниткоподібні або циліндричні структури [67-69]. На початку 30-х років XX століття Едвіном Джеллі (Edwin Jelley) та Гюнтером Шайбе (Gunter Scheibe) незалежно один від одного виявлено унікальну властивість поліметинових барвників утворювати люмінесцентні асоціати, що складаються з великої кількості молекул – мономерів [67]. Такі асоціати отримали назву J-агрегатів (за першою літерою в прізвище Jelly) або, S-полімери (відповідно, за першою літерою в прізвище Scheibe) [67, 70]. Остання назва зустрічається в літературі вкрай рідко [67, 71]. Основною особливістю J-агрегатів є наявність вузької інтенсивної смуги в спектрі поглинання (J-смуги), зміщеної в довгохвильову область щодо смуги мономерів [67, 69, 72]. У більшості випадків, J-агрегати мають резонансну люмінесценцію [72]. Типовий спектр поглинання для ціанінових барвників наведено на Рис. 1.3.

З ефективного гасіння смуги люмінесценції J-агрегатів незначною кількістю домішок, що гасять, вже давно стало зрозумілим, що електронні збудження J-агрегатів носять екситонний характер [67-69]. Тобто за рахунок високого ступеня впорядкування молекул в ланцюжку їх електронні збудження делокалізуються з утворенням екситонів Френкелівського типу [73-74].

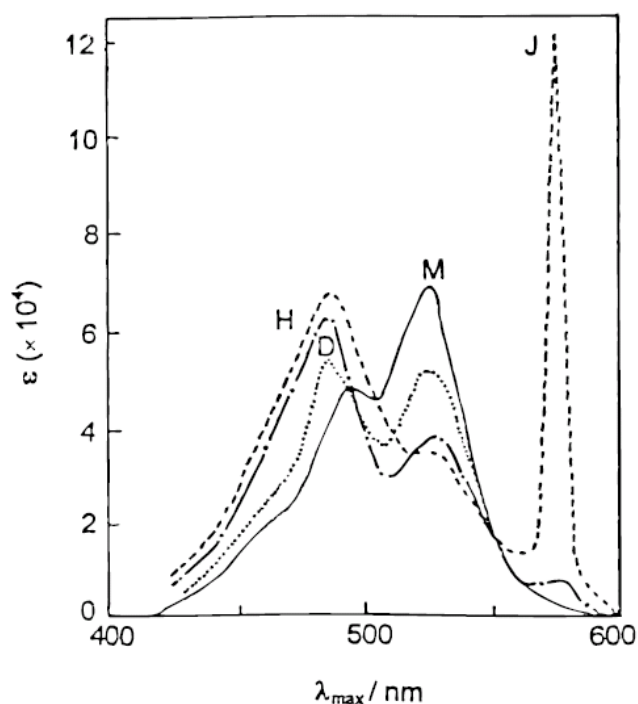


Рис. 1.3 Спектри поглинання водного розчину поліметиновий барвника при 25 °С; М - спектр мономерів, D - спектр димерів, J - спектр J-агрегатів, H - спектр H-агрегатів [72].

Ці стани можуть бути представлені, як когерентний рух збудження, тобто зв'язаних електрона і дірки, по молекулярному ланцюжку [75-76]. При цьому електрони залишаються пов'язаними з їх молекулярними центрами, тобто переміщається тільки енергія електронного збудження і відсутнє перенесення заряду [73-79]. J-агрегати можна охарактеризувати насамперед аномально вузькими спектральними смугами [80], надвисокими коефіцієнтами екстинкції, ефективною міграцією енергій електронних збуджень, високими коефіцієнтами кубічної сприйнятливості [81-82].

Незвичайна вузькість J-смуги – це один із проявів кооперативних ефектів в оптичному відгуку. Делокалізовані екситонні стани усереднюються по неоднорідностям в частотах переходів окремих молекул, в результаті даючи вузьку смугу поглинання, ширина якої для одновимірних агрегатів з N молекул зменшується в \sqrt{N} раз. Цей механізм названий «звуження при русі» (narrowing by motion) або «обмінне звуження» (exchange narrowing) [80].

Було виявлено, що в спектрах поглинання агрегатів деяких ціанінових барвників крім J-смуги присутня ще одна смуга, яка зміщена в синю область спектру щодо смуги мономерів, так звана H-смуга (від «гіпсохромний зсув») [69, 83]. Наявність J- або H-смуги пов'язано з розташуванням дипольних моментів оптичних переходів окремих молекул щодо осі агрегату (кута α). Якщо дипольні моменти перпендикулярні осі агрегату ($\alpha = 90^\circ$, “plane-to-plane” упаковка), то ми маємо справу з H-агрегатом, якщо ж вони збудовані вздовж агрегатної осі ($\alpha = 0^\circ$, “head-to-tail” упаковка) – це J-агрегат. У проміжному випадку ($0 < \alpha < 90^\circ$) в спектрі поглинання можуть бути присутніми обидві смуги (Рис. 1.4) [83].

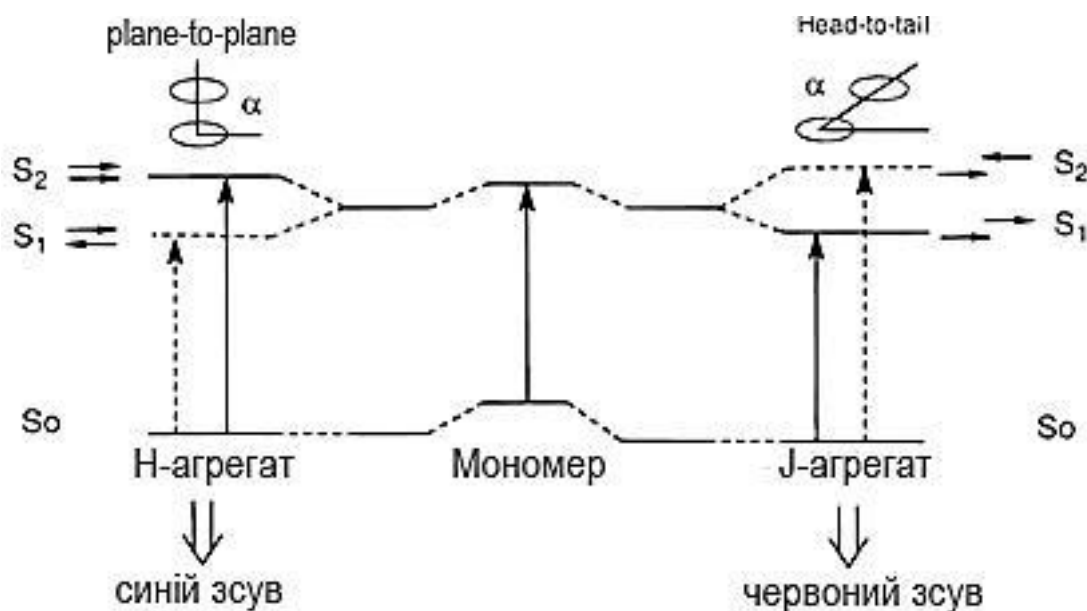


Рис. 1.4 Діаграма енергетичних рівнів мономеру барвників і його димерів в залежності від кута між напрямками дипольних моментів переходів і віссю агрегату [69].

Наявність J- і H-смуг є проявом Давидівського розщеплення екситонної смуги і пов'язане з присутністю двох молекул в елементарній комірці молекулярного ланцюжка [69]. При цьому можна зіставити H-смугу вершині верхньої Давидовської підзони, а J-смугу – дну нижньої [69].

Утворення J-агрегатів відбувається за рахунок міжмолекулярних і гідрофобних взаємодій, тобто структура та оптичні властивості визначаються їх мікрооточенням.

При сильній екситон-фононній взаємодії екситон разом з деформацією решітки може утворити так званий автолокалізований екситонний стан [79, 84]. Енергетичний рівень такого стану лежить нижче дна екситонної зони і його також називають поляроном малого радіусу [85]. Формування автолокалізованого стану може йти з подоланням потенційного бар'єру (бар'єру автолокалізації) або без нього [84]. Дотримуючись теорії Рашби-Тоязави [79] в молекулярних кристалах з 3D і 2D екситонами, для короткодіючої екситон-фононної взаємодії, реалізується сценарій автолокалізації з подоланням потенційного бар'єру. У той же час, для 1D екситонів має місце безбар'єрна автолокалізація екситонів [79]. Е. Рашба показав, що екситон-фононна динаміка визначається співвідношенням трьох параметрів [79]: напівшириною екситонної зони 2β , енергією релаксації кристалічної ґратки ϵ_{LR} і частотою фононної моди ω_{ph} , з якою взаємодіє екситон. У цьому випадку, екситон-фононна взаємодія характеризується безрозмірним параметром $g = \epsilon_{LR}/2\beta$. При $g < 1$, реалізується слабка екситон-фононна взаємодія, а при $g > 1$, навпаки, сильна. Якщо $\beta < \omega_{ph}$, то екситони є важкими і деформація кристалічної решітки слідує за екситоном. Для 3D і 2D екситонів стан вільних і автолокалізованих екситонів розділяє бар'єр автолокалізації $\Delta \sim \beta/g^2$ з просторовою протяжністю $r_{\Delta} \sim g \cdot d$ порядку постійної решітки [86]. Наявність бар'єру автолокалізації забезпечує співіснування вільних і автолокалізованих екситонів, що має спостерігатися в спектрі люмінесценції у вигляді двох смуг. Для 1D екситонів при будь-якому g повинні спостерігатися тільки автолокалізаційні екситон, так як в цьому випадку бар'єр автолокалізації відсутній [86].

І дійсно, в роботах [86-88] було показано, що в J-агрегатах *amphi-PIC* в області низьких температур співіснують вільні і автолокалізовані екситони (Рис. 1.5), отже бар'єр автолокалізації існує.

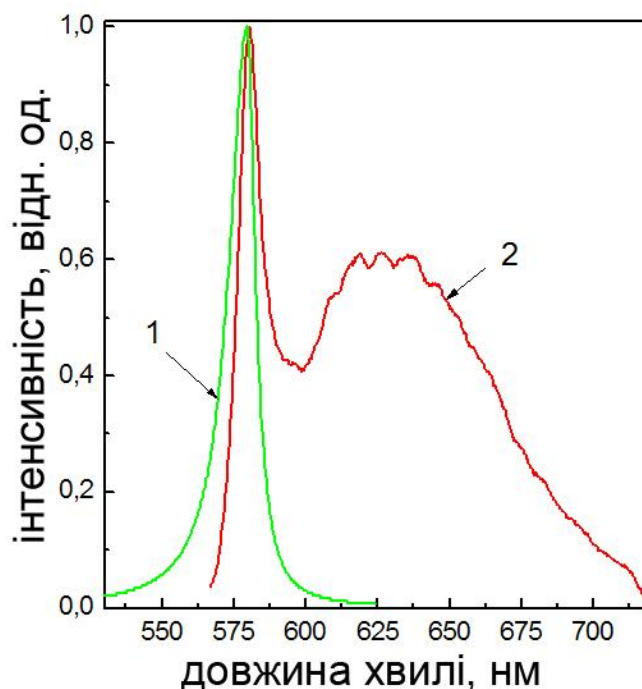


Рис. 1.5. Спектри поглинання зелена крива і люмінесценції червона крива вільних екситонів J-агрегатів amphi-PIС (1) та автолокалізованих екситонів (2) у замороженій матриці ДМФА: вода $T = 77$ К.

Пояснення цього експериментального факту було дано в [89]. Згідно [89] має місце критична довжина молекулярного ланцюжка J-агрегата L_0 . Якщо екситон в молекулярному ланцюжку локалізований на довжині L і $L < L_0$, то його автолокалізація можлива, і навпаки.

1.4. Екситон-плазмонна взаємодія в гібридних матеріалах на основі молекулярних агрегатів і металевих наночастинок

Можна очікувати, що випадок взаємодії екситонних збуджень J-агрегатів з ППР металевих НЧ буде мати особливості у порівнянні з випадком взаємодії електронних збуджень мономерів барвників з ППР. Дійсно, у роботі [90] показано, що максимум оптичної густини молекулярного шару псевдоізоціаніна на кварцовій підкладці з наночастинами срібла збільшився в 20 разів порівняно з максимумом оптичної густини молекулярного шару без наночастинок.

Також зустрічаються наукові роботи [91] в котрих повідомляється про дослідження електромагнітних зв'язків і часової динаміки екситонних збуджень барвника ТС з плазмонними резонансами срібних і золотих наночастинок. Основна увага сфокусована на сильних когерентних взаємодіях між плазмонним резонансом та екситонними збудженнями, які експериментально складно відстежити через дуже короткі когерентні часи плазмонів (10-100 фсек). Показано порівняння експериментальних результатів сильної екситон-плазмонної взаємодії J-агрегатів барвника ТС з наночастинками золота та срібла, та теоретичного аналізу зі спостереження і контролю когерентних взаємодій (Рис. 1.6). Досліджено нові напрямки в надшвидкому когерентному контролі збуджених молекулярних станів і процесах дисипації енергії, а також надшвидкої адресації і комутації в ланцюзі з плазмонів [91]. Як можна бачити із спектрів поглинання Рис. 1.6 в результаті сильної взаємодії, що обумовлена малою відстанню між металевими наночастинками та барвником, виникають «змішані стани», що проявляються у вигляді максимумів чи мінімумів J-агрегатної смуги.

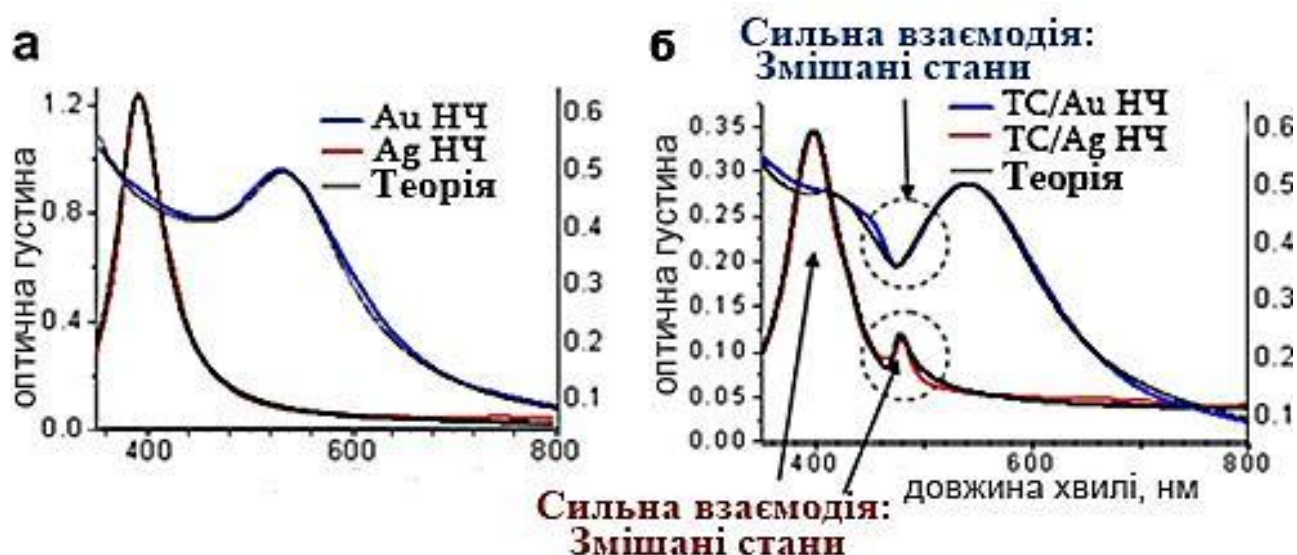


Рис. 1.6 (а) Спектри поглинання срібних та золотих НЧ, поряд з теоретичною моделлю ядро-оболонка; (б) Спектри поглинання з J-агрегатним покриттям барвника ТС срібних та золотих наночастинок поряд з теоретичною моделлю ядро-оболонка [91].

У аналогічній роботі повідомляється про спостереження когерентної поляризаційної взаємодії між екситонами J-агрегатів та електронної поляризації НЧ благородних металів [92].

У випадку срібних НЧ, когерентний екситон, що взаємодіє з електронами зони провідності, призводить до неконтрольованої інтерференції і появи екситона з довгим часом життя [92]. Для золотих НЧ, екситоний стан інтерферує деструктивно зі зв'язаними електронними переходами диполів, і час життя екситонів зменшується на два порядки [92]. Когерентний поляризаційний зв'язок в гетероструктурних матеріалах може сильно вплинути на функціональні особливості майбутніх матеріалів в нанoeлектроніці та нанооптиці [92]. Досліджуючи гібридний комплекс при взаємодії наночастинок срібла з J-агрегатами барвника ТС [92] було запропоновано наступний механізм взаємодії гібридного комплексу Ag/ТС (Рис. 1.7).

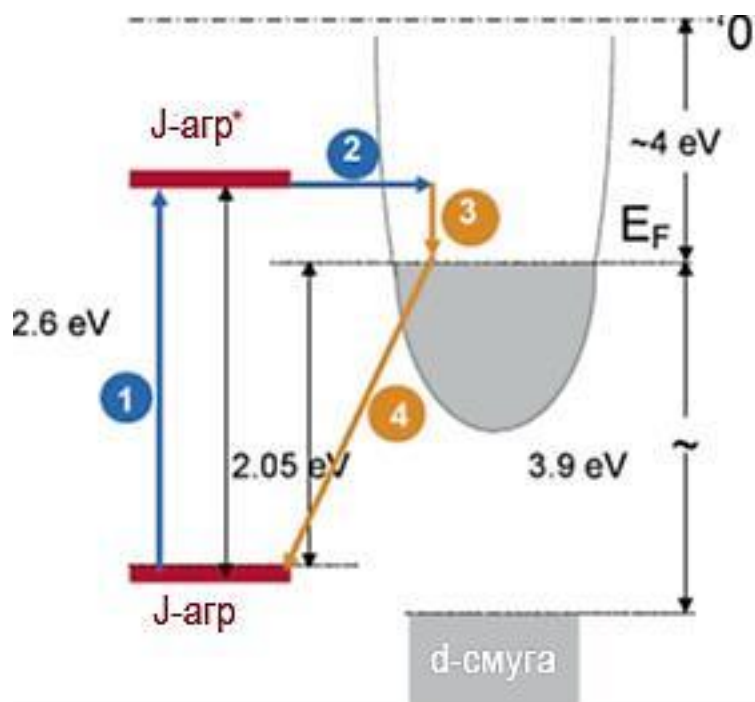


Рис. 1.7 Енергетична схема гібридного комплексу при взаємодії наночастинок срібла з J-агрегатами барвника ТС [92].

На Рис. 1.7 зображено: перший екситоний стан (Синя стрілка 1) створюється загасаючим полем збудження з агрегатів на металеві наночастинки з подальшим

ефективним перенесенням електрону від першого екситонного стану в зону провідності металевого ядра (Синя стрілка 2). Ця схема запобігає накопиченню в екситоні концентрації енергії, яка призводить до зсуву спектру в синю ділянку спектру індукованого поглинання [93-96]. Після чого електрон швидко релаксує до рівня Фермі та розсіюється через електрон-електрону взаємодію (жовта стрілка 3), після відновлення, що регулюється неадіабатично, дублюючи заряд впродовж довгого часу, заряд переноситься від рівня Фермі в основний стан J-агрегату (жовта стрілка 4) [92].

Управління когерентними електромагнітними взаємодіями в молекулярних системах є проблемним, як у фундаментальних дослідженнях, так і у важливих прикладних розробках приладів для фотоніки та оптоелектроніки [97]. Сила цих взаємодій визначає властивість як поглинання, так і люмінесценції молекул у поєднанні з наноструктурами, ефективно регулює оптичні властивості такого композитного метаматеріалу [97]. У роботі [97] повідомляється про спостереження сильного зв'язку між плазмонами орієнтованих золотих нанострижнів, що отримувалися методом підтримуваної збірки (на алюмінієвих підкладках), та молекулярними екситонами (Рис. 1.8). Показано, що такий зв'язок легко контролюється та визначається як просторове і спектральне перекриття між плазмонною структурою та молекулярними агрегатами, тобто вона контрольована [97]. Вважається, що ці результати в поєднанні з гнучкою геометрією наострижнів мають потенційне значення для розвитку плазмонних молекулярних приладів [97].

Досліджувалися властивості оптичного поглинання композитних НЧ, що складаються зі срібного ядра, покритого J-агрегатами люмінесцентного барвника ТС у водних суспензіях і самоорганізованих плівках на кварцових підкладках [98]. Було приготовлено чотири види самоорганізованих плівок з використанням різних методик адсорбції [98]. Моношарові плівки, в яких шари НЧ Ag – J-агрегати ТС були упаковані розріджено (s-плівки), щільно (d-плівки), або як мультіплівки, що складаються з комбінації d-плівок і тонких (sas-плівки) і товстих (sal-плівки) [98].

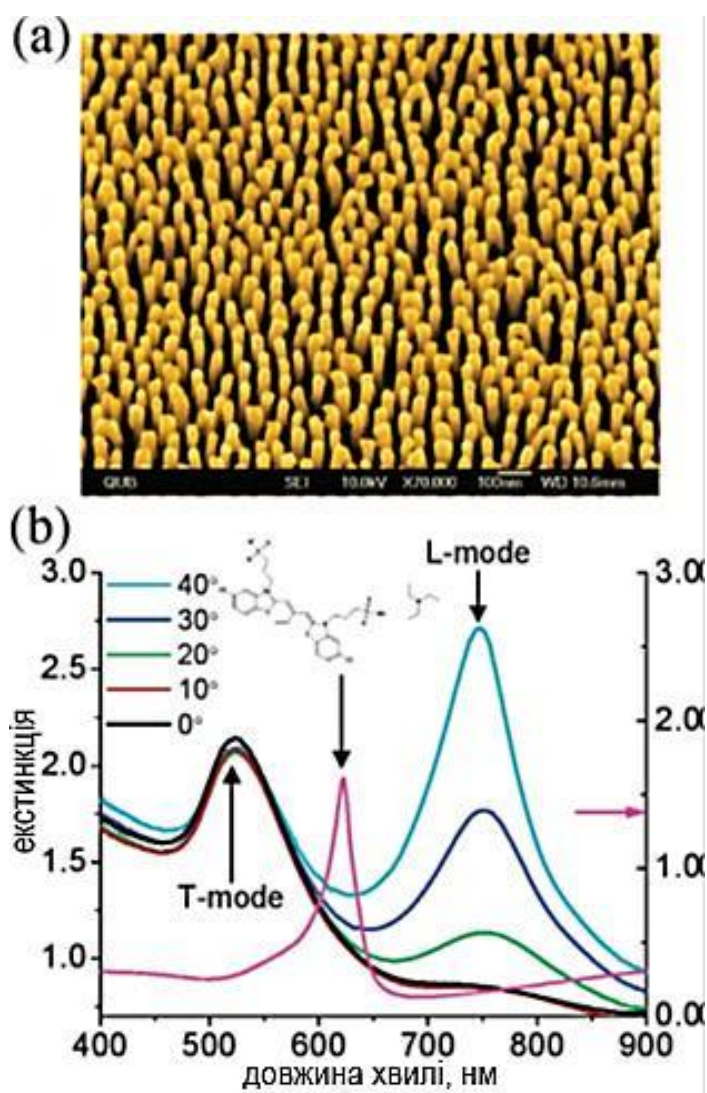


Рис. 1.8 (а) СЕМ зображення збірки золотих нанострижнів в повітрі. (b) Спектр збудження нанострижнів, сформованих у нанопорах оксиду алюмінію, в залежності від кута падіння. Зверху показана молекулярна структура барвника, що використовується для гібридного комплексу золоті нанострижні – J-агрегати (пурпурна лінія), з товщиною плівки золота 50 нм, що формуються на гладкій скляній підкладці. Стрижні діаметром, висотою та довжиною 16 нм, 50 нм і 250 нм, відповідно [97].

Грунтуючись на спектрах поглинання і АСМ зображеннях тонких плівок (Рис. 1.9), було визначено наявність електромагнітних взаємодій між щільноупакованими комплексами НЧ Ag – J-агрегати ТС в межах одного шару, а також між сусідніми шарами [98]. Досліджувався вплив екситон-плазмонної

взаємодії на структурні та оптичні властивості композитних наночастинок, які склалися зі срібних наночастинок та J-агрегатів барвника ТС.

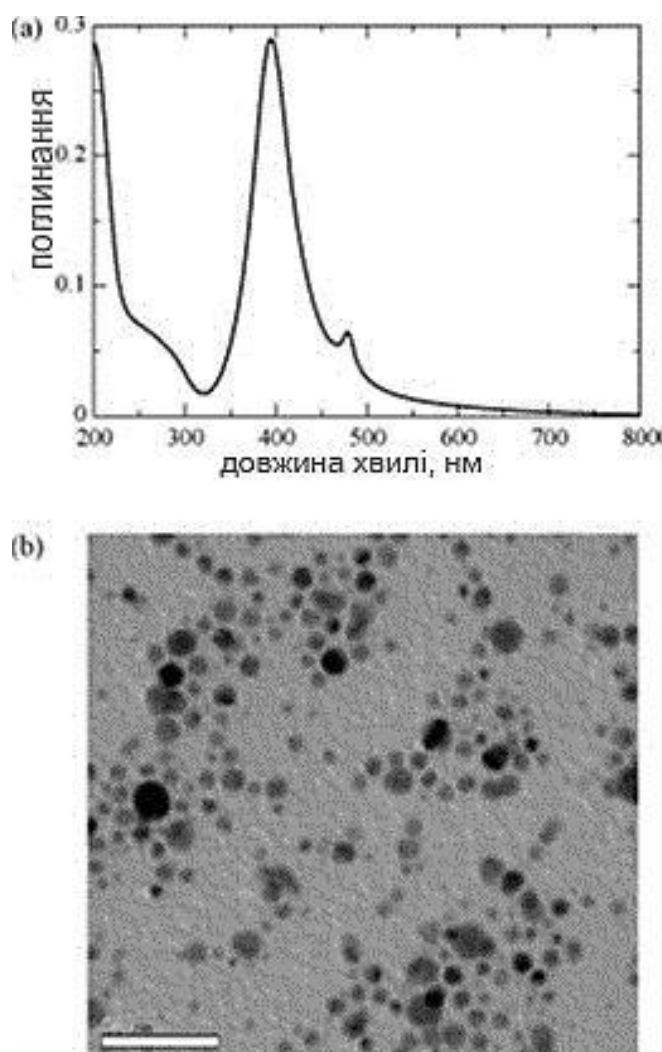


Рис. 1.9 (а) Спектр поглинання Ag:ТС колоїдної суспензії. Довжина оптичного проходу становить 1 мм. $[Ag] = 0,2 \text{ mM}$ і $[ТС] = 2 \mu\text{M}$. (b) ПЕМ зображення Ag:ТС композитних наночастинок. Біла смуга на зображенні становить 50 нм [98].

Так, зі спектру поглинання на Рис. 1.9 (а) бачимо два піка: поверхневого плазмонного резонансу та зсунутого другого максимуму в довгохвильову ділянку, що демонструє добру агрегацію барвника на поверхні срібних наночастинок. ПЕМ зображення показує сферичну морфологію композиційних наночастинок із середнім діаметром близько 10 нм Рис. 1.9 (b) [98].

Було встановлено, що при взаємодії ЛППР наночастинок срібла і френкелівськими екситонами J-агрегатів барвника ТС спостерігається спектральний провал J-смуги в спектрі поглинання (Рис. 1.10).

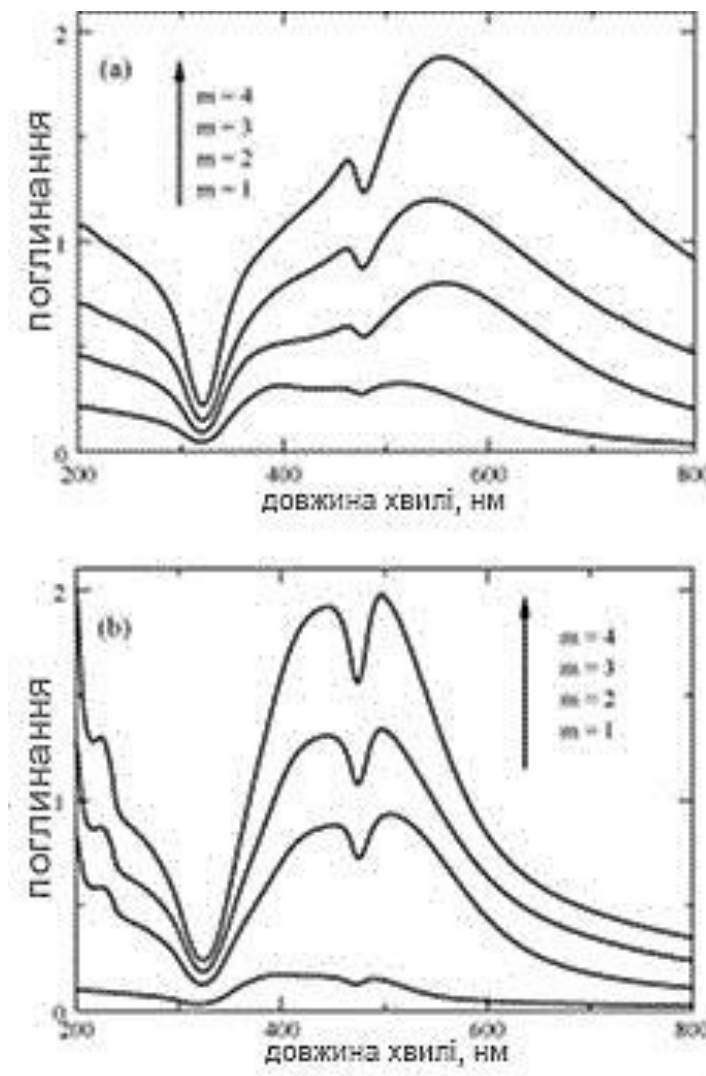


Рис. 1.10 Спектр поглинання (а) SAS плівки, PDDA-[Ag:TC/PDDA] m ($m=1-4$) та (б) SAL плівки, PDDA-[Ag:TC/(PDDA/PSS) n] m ($n=10$ and $m=1-4$) [98].

З огляду на унікальні спектроскопічні властивості композитів НЧ Ag – J-агрегати ТС, подальше дослідження їх структурних властивостей сприятиме потенційному технологічному застосуванню, наприклад в сонячних батареях, світлозбиральних та випромінювальних пристроях [99].

Були приготовлені колоїдні розчини НЧ Au, Ag і Au/Ag, покриті J-агрегатами люмінесцентного барвника ТС. Спектр поглинання колоїдного розчину НЧ Au/ТС (Рис. 1.11) з непростю сумою вкладу золотих НЧ і барвника ТС, що характеризується очевидним падінням інтенсивності поглинання J-смуги ТС [99].

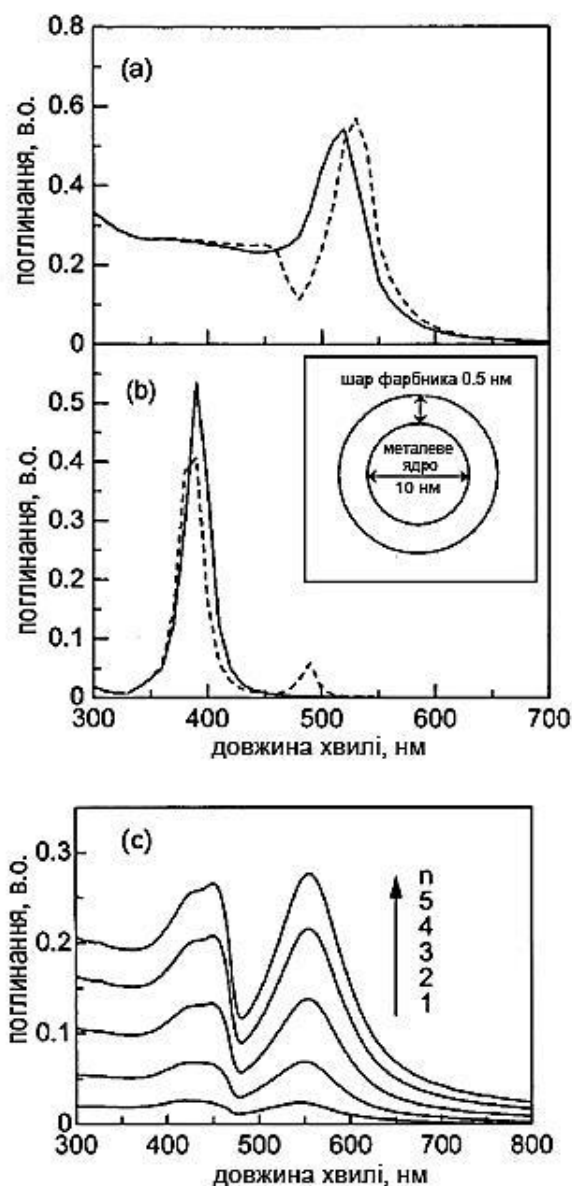


Рис. 1.11. Спектр поглинання колоїдного розчину (а) золота і (б) срібла до (суцільні лінії) і після (пунктирні лінії) адсорбції барвника ТС. Показана модель наночастинок покритих барвником ТС. (с) Спектри поглинання композитних збірок, які включають наночастинок Au/Ag покритих барвником ТС з різною кількістю шарів $n = 1 - 5$ [99].

Дані композитні матеріали з наночастинками Au/Ag, покритих J-агрегатами ціанінового барвника, матимуть важливе значення в якості нових лінійних і нелінійних оптичних матеріалів, враховуючи досить сильний зв'язок між металевим ядром і оболонкою барвника, про що свідчить зміна спектра Рис. 1.11 (с) [99].

Нові композитні НЧ складаються з золотої (Au) серцевини, вкритої оболонкою ТМА, та зовнішньою оболонкою з ціанінового барвника, так званими J-агрегатами (Рис. 1.12) [100].

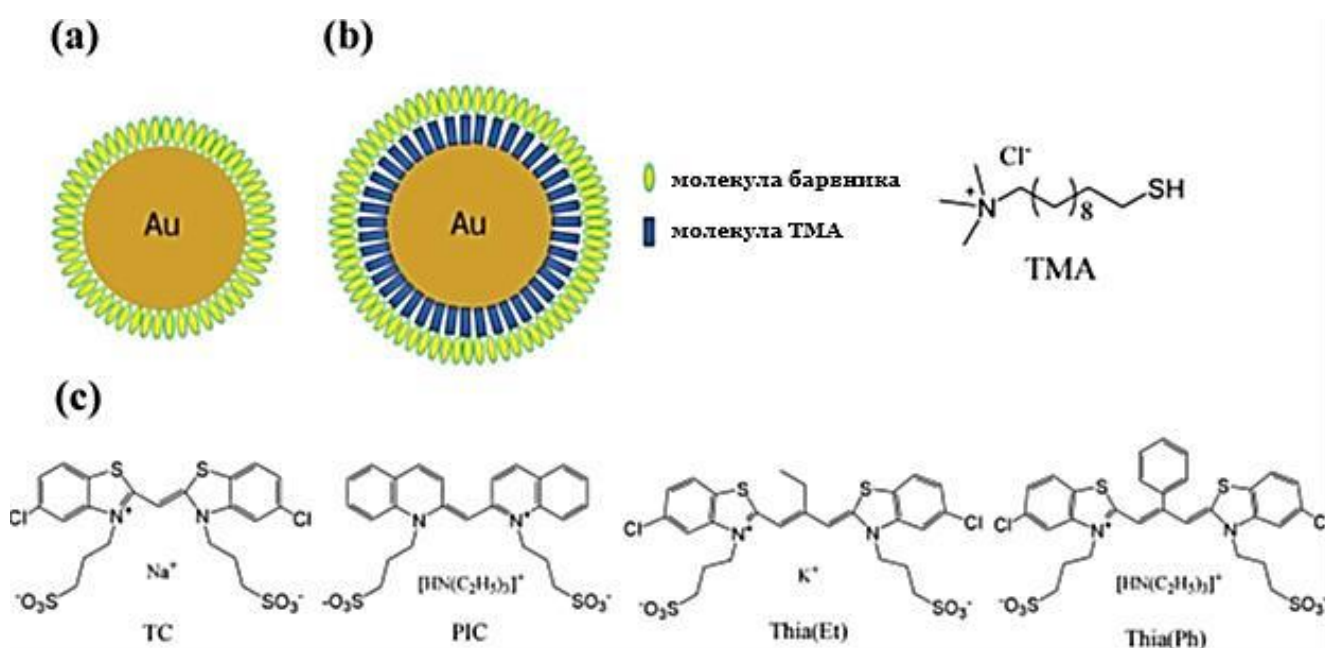


Рис. 1.12 Схеми (а) Au / барвник і (б) композитів Au / ТМА / барвник разом з молекулярною структурою ТМА. (с) Молекулярні структури ціанінових барвників [100].

Екситон-плазмонна взаємодія в значній мірі залежить не тільки від перекриття між спектральними смугами золота та J-агрегатів, але і величини електромагнітного підсилення поля в місці розташування оболонки з J-агрегатами [100]. Це дає можливість налаштування спектроскопічних властивостей композиційних наночастинок шляхом управління розміром металевого ядра Au, а також відстань між поверхнею J-агрегатів і поверхнею металу, це сприяє розвитку

нових додатків в оптичних та оптико-електронних матеріалах [100]. Слід відзначити, що у даній роботі спостерігалася люмінесценція J-агрегатів через їх відокремлення від НЧ, але ефекти підсилення люмінесценції не досліджувалися.

З огляду на можливе застосування металевих наночастинок, вритих барвником, для електронних або оптичних приладів, виготовлення тонких плівок має важливе значення [99]. У роботі [99] досліджувався альтернативний метод адсорбції барвника ТС, організованої збірки J-агрегатів ТС через варіювання різної кількості шарів (N) PDDA від 1 до 5. Форма спектрів поглинання істотно не відрізнялася від початкових, а інтенсивність спектрів майже лінійно зростає зі збільшенням N, що означає завершення пошарової структури [99].

Значну увагу вчених викликає сильний зв'язок поверхневих плазмонів (поляритонів) з випромінювачем [101]. Поверхневий плазмонний поляритон є гібридним режимом за участю електронів коливання в металах в поєднанні зі взаємодією зі світлом на поверхні металу. Розподіл енергії між нормальними станами та квазіпересіченням називається нормальним режимом розподілу або розщеплення Рабі [101]. Ці енергії можуть лежати в оптичній області. Світлове поле компонентів SPP може бути обмежене розмірами нанооб'єктів, що взаємодіють [102-103].

Сильний режим взаємодії – взаємодія SPPs з випромінювачем на малих відстанях – досліджувався для різних типів випромінювачів: J-агрегатів [97, 101, 104-109], молекул барвників [110-112] і квантових точок [113-114].

Як відомо зв'язок в напівпровідникових матеріалах настільки слабкий, що для того, щоб спостерігати Рабі розщеплення доводиться охолоджувати зразки до температури рідкого азоту (70 K), або збільшувати концентрації оптично активних матеріалів (молекули барвників, квантові точки) [109]. Так використання гібридного комплексу з J-агрегатами та металевими наночастинами дозволило спостерігати вакуумне розщеплення Рабі при кімнатній температурі [115-116]. Це є одним з основних технічних переваг, що може бути дуже важливим для потенційних застосувань [109, 115-116].

Так у обзорній статті [117] повідомляється про дослідження резонансу Фано на різноманітних метаматеріалах. Застосовуючи теорію Мі та отримані експериментальні дані, було продемонстровано виникнення резонансу Фано на сферичних металевих наночастинках, неконцентричних металевих дисках [117] [118], металевих нанокластерах [119] та золотих нитках, що розташовані на кварцовій підкладці із шаром оксиду індію.

В останні роки у золотих наночастинках, розміри яких не перевищують декількох нм, було спостережено явище виникнення гібридних електронних станів. Це призводить до того, що такі наночастинки можуть мати власну люмінесценцію. У роботах були продемонстровані спектри люмінесценції та спроби пояснити виникнення такого явища [120-121].

Ще одне цікаве явище – індукована електромагнітна прозорість [122], яке виникає в металевих наночастинках у результаті сильного вузького плазмонного резонансу. У нанофотоніці це явище може бути успішно використане для створення різноманітних датчиків, ультра компактних сенсорів з високою чутливістю, мета матеріалів з наднизькими енергетичними втратами тощо [123].

Для дослідження поодиноких нанооб'єктів (наприклад, молекули барвника, наночастинки, у тому числі металеві, гібридні комплекси наночастинок із органічними молекулами тощо) зручно використовувати ефект раманівського розсіювання [124-125]. У роботі [125] показано, що дані раманівської спектроскопії поодиноких об'єктів мають набагато сильніший сигнал, ніж при дослідженні колективу молекул барвника або металевих наночастинок цим методом, та у порівнянні із сигналом флуоресценції одиноких об'єктів.

1.5. Постановка завдання до дисертаційної роботи

В даному розділі дисертації проаналізовано відомі з літературних джерел результати по дослідженню плазмонного резонансу в металевих наночастинках, екситон-плазмонної взаємодії у різних молекулярних системах, таких як мономери та J-агрегати. При дослідженні екситон-плазмонної взаємодії у випадку

з J-агрегатами ціанінових барвників було виявлено: виникнення гібридних електронних станів, резонанси Фано, розщеплення Рабі, індукована прозорість, раманівське розсіювання та ін. Але усі ці дослідження проводяться при сильній екситон-плазмонній взаємодії, тобто на малих відстанях – де люмінесценція агрегатів дуже сильно загашена. Аналіз літературних джерел дозволяє зробити висновок, про те, що, незважаючи на великий інтерес до вивчення впливу плазмонного резонансу на органічні люмінофори, існує досить велике коло відкритих питань щодо впливу металевих наночастинок на люмінесценцію органічних барвників, а самі композитні матеріали на основі J-агрегатів та металевих наночастинок залишаються перспективними і цікавими об'єктами для вивчення.

У зв'язку з викладеним вище, метою даної дисертаційної роботи є встановлення впливу плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- визначити вплив мікрооточення на оптичні властивості J-агрегатів ТС і РІС при їх формуванні у водних розчинах і полімерних плівках;
- відпрацювати методи формування колоїдних композитів на основі наночастинок срібла, вкритих полімерної оболонкою з контрольованою товщиною;
- відпрацювати методи формування композитних полімерних плівок з контрольованою товщиною, які містять наночастинок срібла та золота і J-агрегати ТС і РІС;
- виявити вплив плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на спектральні характеристики J-агрегатів ТС і РІС барвників в залежності від відстані між ними.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Обладнання оптичної спектроскопії

2.1.1. Реєстрація спектрів поглинання. Вимірювання спектрів поглинання проводили за допомогою двопроменевого спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Німеччина) (Рис.2.1).



Рис. 2.1. Спектрофотометр SPECORD 200

Даний прилад дозволяє проводити дослідження у діапазоні від 190 до 1100 нм та має щілини з регульованою спектральною шириною 1-4 нм [126]. Спектрофотометр оздоблений спеціальним тримачем, котрий дозволяє вимірювати як тверді зразки, так і розчини (в кюветах з максимальним розміром 1 см).

Також для вимірювання спектрів поглинання використовувався спектральний комплекс на базі оптоволоконного мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США) [127]. Схема комплексу приведена на Рис.2.2.

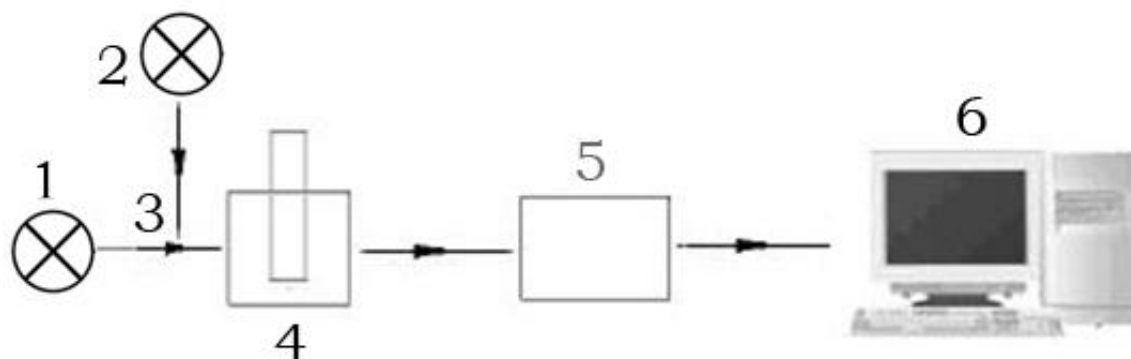


Рис. 2.2 Схема спектрального комплексу для вимірювання спектрів поглинання

- 1 – лампа розжарювання (для реєстрації спектрів у видимому діапазоні)
- 2 – дейтерієва лампа (для УФ діапазону)
- 3 – розщеплене оптичне волокно, зроблене за спеціальним замовленням.
- 4 – термостатований кюветотримач Qrod (OceanOptics, США), що забезпечує регулювання температури зразків в кюветі в інтервалі 5–95 °С з кроком 1 °С завдяки Пельт’є елементові, а також дозволяє перемішувати рідкі зразки завдяки магнітній мішалці.
- 5 – мікроспектрометр USB4000 (OceanOptics, США) [127]. Чутливість даного мікроспектрометра була калібрована за допомогою каліброваного джерела світла HL-2000-CAL (OceanOptics, США).
- 6 – комп’ютер зі встановленим програмним забезпеченням OceanView (OceanOptics, США).

2.1.2. Реєстрація люмінесцентних спектрів. Для дослідження люмінесцентних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників було використано спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США), який дає можливість вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції

(Рис. 2.3).



Рис. 2.3 Флуоресцентний спектрометр Lumina

Цей прилад має діапазон вимірювання 190–900 нм завдяки чутливому ФЕП R-928 (Hamamatsu, Японія) і двом монохроматорам з високою роздільною здатністю (з фокусною відстанню 20 см і щілиною 0,5 нм); щілини монохроматору – зі змінною спектральною ширною (0,5 нм, 1,0 нм, 2,5 нм, 5,0 нм, 10 нм і 20 нм); у якості джерела світла – ксенонова лампа потужністю 150 Вт; є світлофільтри для відсікання смуги збудження і розсіювання (320, 435 і 530 нм) [128].

2.1.3. Мікроспектроскопічне обладнання. Люмінесцентні зображення та спектри від окремих J-агрегатів були отримані за допомогою люмінесцентного мікроскопа ЛОМО Мікмед-2 варіант 11 (ЛОМО, Росія [129]), сполученого з оптоволоконним мікроспектрометром USB4000 та цифровою камерою DCM 510 (Рис. 2.4).

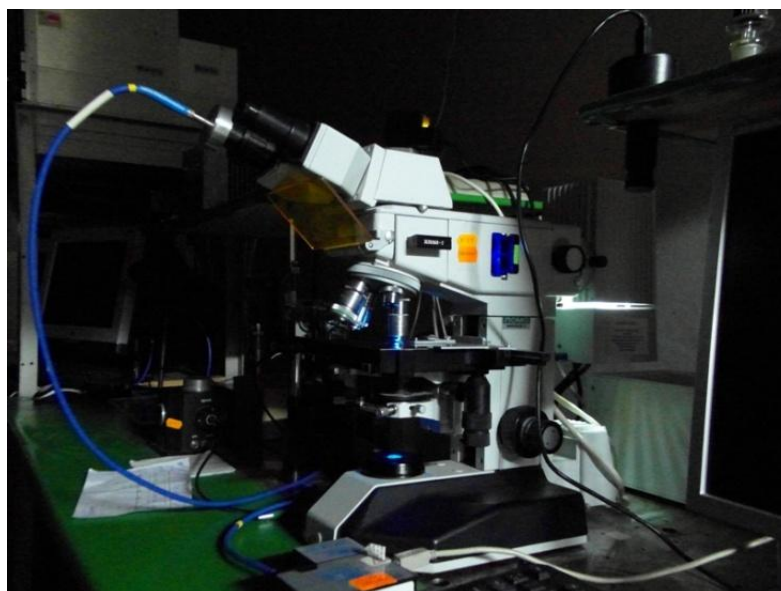


Рис. 2.4 Люмінесцентний мікроскоп ЛОМО Мікмед-2 варіант 11.

Люмінесцентний мікроскоп дозволяє спостерігати зображення: в світлі видимої люмінесценції при освітленні світлом у конфокальній геометрії, у світлі, що проходить, в світловому полі і методом фазового контрасту. Для отримання більш якісного люмінесцентного зображення використовувався додатковий набір інтерференційних світлофільтрів Chroma (США). Для реєстрації спектрів поглинання та люмінесценції використовувався мікроспектрометр USB4000 (OceanOptics, США [127]), сполучений з мікроскопом через власноруч виготовлений окулярний оптоволоконний адаптер. Для фіксації люмінесцентного зображення використовувався цифровий кольоровий відеоокуляр DCM510 (Orlenic Optronics, Китай) з роздільною здатністю 5 Мп.

2.1.4. Вимірювання загасання люмінесценції. Криві загасання люмінесценції вимірювалися за допомогою пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина [130]) (Рис. 2.6) з використанням пікосекундних лазерних модулів з довжинами хвиль випромінювання 439 і 531 нм. Для забезпечення високої якості аналізу випромінювання шляхом відсікання світла збудження і розсіювання використовувалися фільтри HQ460LP та HQ560LP (Chroma, США),

відповідно.



Рис. 2.5 Пікосекундний спектрофлуориметр Fluotime 200

Апаратна функція вимірювального комплексу складала 100 пс. Оптична система Fluotime 200 базується на стандартній L-геометрії. Гістограму апаратної функції (IRF) визначали за допомогою нелюмінесцентного розчину, що розсіює, Ludox. Для визначення часів загасання люмінесценції проводилася деконволюція кривих загасання з IRF з використанням програмного забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина).

Для отримання спектрів люмінесценції, розділених за часом (TRES), записувалася низка кривих загасання люмінесценції з реєстрацією на різних довжинах хвиль у діапазоні 562 – 700 нм з кроком 2 нм (для довжини хвиля збудження 531 нм) з використанням спеціальної функції TRES операційного програмного забезпечення PicoHarp (PicoQuant, Німеччина) комплексу. При цьому час накопичення кривих загасання був однаковим для всіх кривих. Аналіз серії зареєстрованих кривих загасання і виділення TRES спектрів проводилося з використанням програмного забезпечення FluoPlot (PicoQuant, Німеччина).

2.1.5 Обладнання для низькотемпературних досліджень. Для низькотемпературних досліджень використовувався азотний кріостат (виробництва ФТІНТ НАН України), у якому розміщувався зразок (Рис. 2.6).



Рис. 2.6 Азотний кріостат.

Зразки знаходилися у вакуумі і охолоджувалися через масивний мідний тримач, термічно з'єднаний з ємністю для рідкого азота. Даний кріостат дозволяє проводити дослідження в температурному інтервалі 80 – 300 К і, завдяки малим розмірам і чотирьом великим оптичним вікнам, може бути сполучений з різним спектроскопічним обладнанням.

2.1.6. Додаткові дослідження. Розміри металевих наночастинок визначалася за електрон-мікроскопічними зображеннями, отриманими з використанням просвічувального електронного мікроскопу ПЕМ-125 (Селмі, Україна), що працював при прискорювальному напруженні 100 кВ. Дослідження проводилися в Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна. Структуру поверхні полімерних плівок та розміри об'єктів на їх поверхні визначали з використанням атомно-силового мікроскопу Solver P47H-PRO (NT-MDT, Росія), який працював у контактному режимі. Дослідження проводилися в Інституті монокристалів НАН України. Обробка зображень проводилася з використанням безкоштовного програмного забезпечення Gwyddion 2.39 (<http://gwyddion.net>).

2.2.Об'єкти дослідження і методи приготування зразків

2.2.1. J-агрегати поліметинових барвників. В дисертаційній роботі досліджені J-агрегати двох поліметинових барвників: ТС (3,3'-дісульфопропил-5,5'-діхлоротіаціанін натрію, тіаціанін) та РІС (1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодид, псевдоізоціанін), також мономери ТС-С2 (3,3'-діетіл-тіаціанін бромід) (Рис. 2.7).

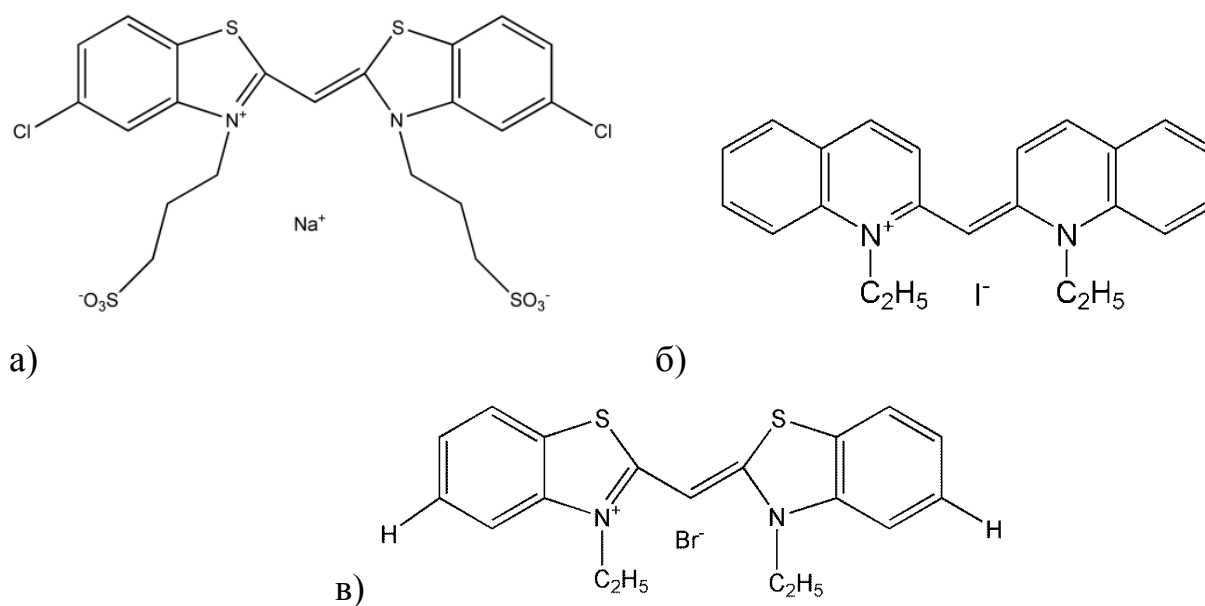


Рис. 2.7 Структурні формули поліметинових барвників, що утворюють J-агрегати: а) ТС, б) РІС, в) ТС-С2.

Псевдоізоціанін (РІС) – катіонний ціаніновий барвник, тіаціанін (ТС) – аніонний барвник. Агрегація барвників відбувалася у водних розчинах (J-агрегати РІС і ТС) і поліелектролітних плівках (J-агрегати РІС і ТС). Формування J-агрегатів кожного барвника проходило згідно з різними методиками.

Барвник РІС був придбаний у фірми Sigma-Aldrich (США) і використовувався без подальшого очищення. Агрегація РІС проводилася у водному розчині з додаванням солі NaCl (CNaCl = 0,2 моль/л) згідно з методиками, наведеними в [131-133]. В якості вихідного розчину використовувався розчин РІС у хлороформі з концентрацією, що варіювалася в межах 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Після відбору необхідної кількості вихідного розчину,

хлороформ випарювали і додавали водно-сольовий розчин так, щоби його обсяг в 10 разів перевищував обсяг відібраного вихідного розчину. Утворення J-агрегатів РІС контролювалося за появою характерної для них вузької довгохвильової смуги поглинання ($\lambda_{\text{погл}} = 574 \text{ нм}$) і практично резонансної їй смуги люмінесценції ($\lambda_{\text{люм}} = 578 \text{ нм}$) (Рис. 2.8).

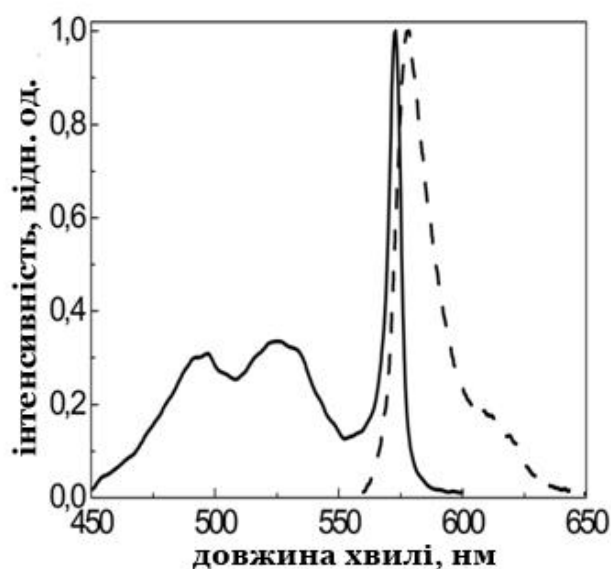


Рис. 2.8. Спектри поглинання (суцільна лінія) і люмінесценції ($\lambda_{\text{збуд}} = 530 \text{ нм}$, пунктирна лінія) J агрегатів РІС у водно-сольовому розчині [134].

Тіаціаніновий барвник ТС був синтезований к.х.н. Боровим І.А. (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України). Його чистота контролювалася за допомогою тонкошарової хроматографії та ЯМР. Для приготування мономерів ТС барвник розчиняли у ДМФА (10^{-3} моль/л) і обробляли ультразвуком протягом 15 хвилин. J-агрегати ТС готувалися із вихідного розчину барвнику у ДМФА (10^{-3} моль/л) при додаванні бідистильованої води у співвідношенні ДМФА:вода = 1:9, тобто концентрація барвників у зразках становила 10^{-4} моль/л згідно з методиками, наведеними в [1, 10-11]. Утворення J-агрегатів контролювалося за появою характерної для них досить широкої J-смуги ($\lambda_{\text{погл}} = 461 \text{ нм}$) і смуги люмінесценції ($\lambda_{\text{люм}} = 465 \text{ нм}$) (Рис. 2.9).

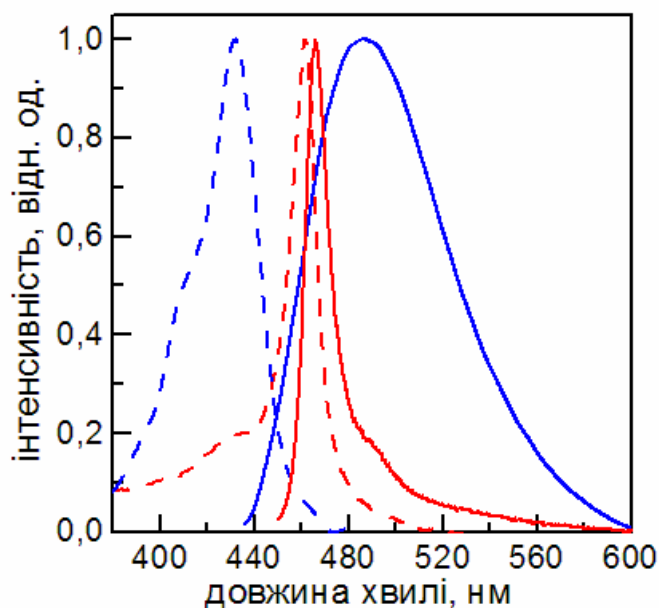


Рис. 2.9. Спектри поглинання (пунктирні криві) і люмінесценції (суцільні криві) барвника ТС у водному розчині (ДМФА: H_2O = 1: 9, червоні криві) і ДМФА (сині криві).

На Рис. 2.9 наведено спектри поглинання і люмінесценції мономерів і J-агрегатів барвника ТС. Смуга поглинання мономерів ($\lambda_{\text{погл}} = 432$ нм у ДМФА), флуоресцентна смуга мономерів ($\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм у ДМФА).

2.2.2. Колоїдні наночастинки срібла та золота. Водний розчин наночастинок срібла з концентрацією твердої фази 0,09 г/л і розмірами частинок близько 50 нм було синтезовано у відділі нанокристалічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України к.х.н. Клочковим В.К. Для цього водний розчин нітрату срібла змішувався з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) в співвідношенні 1,4:1, потім в отриманий розчин доливали по краплях гідроксид натрію і доводили значення рН розчину до 9,5–11. Розчин нагрівали в термостаті при температурі 90 °С протягом 20–40 хвилин. Після цього проводили діаліз розчину протягом доби з використанням мембрани 12 кД (розмір пір близько 2,5 нм). Контроль за процесом очищення розчину від домішок

електролітів здійснювали за визначенням електропровідності діалізата. Зовнішній вигляд одержаного колоїдного розчину – прозорий розчин жовтого кольору. Контроль якості здійснювали шляхом вимірювання спектра поглинання розведеного розчину колоїдного срібла в 20 разів, а також, методом електронної мікроскопії. Наночастинки мають ізодіаметричну форму з діаметром у діапазоні близько 50 нм (Рис. 2.10).

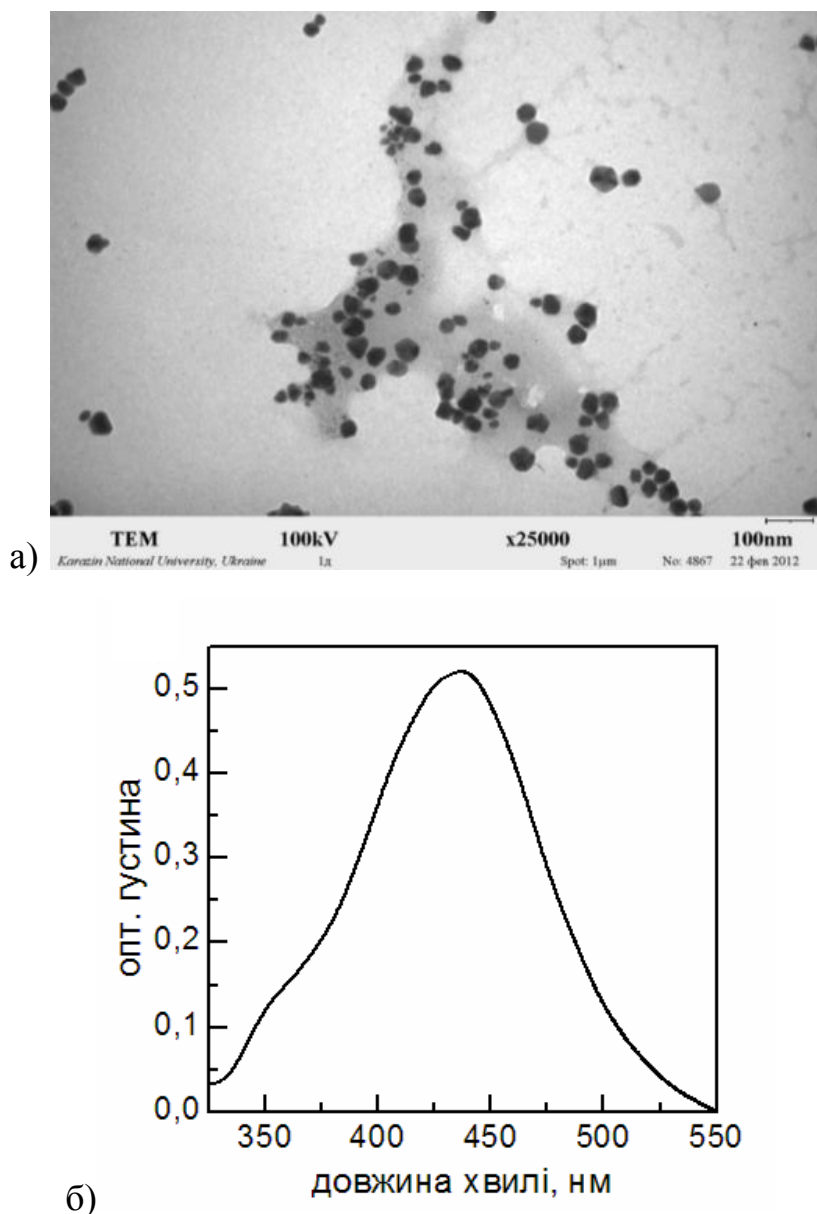


Рис. 2.10. ПЕМ зображення (а) і спектр поглинання (б) срібних наночастинок.

Далі був отриманий спектр поглинання даних наночастинок (Рис. 2.10б). З нього можна побачити чітко виражений плазмонний резонанс із максимумом близько 435 нм [1].

Водний розчин наночастинок золота з розмірами частинок близько 10-20 нм (Рис. 2.11а) було синтезовано у відділі нанокристалічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України к.т.н. Беспаловою І.І.

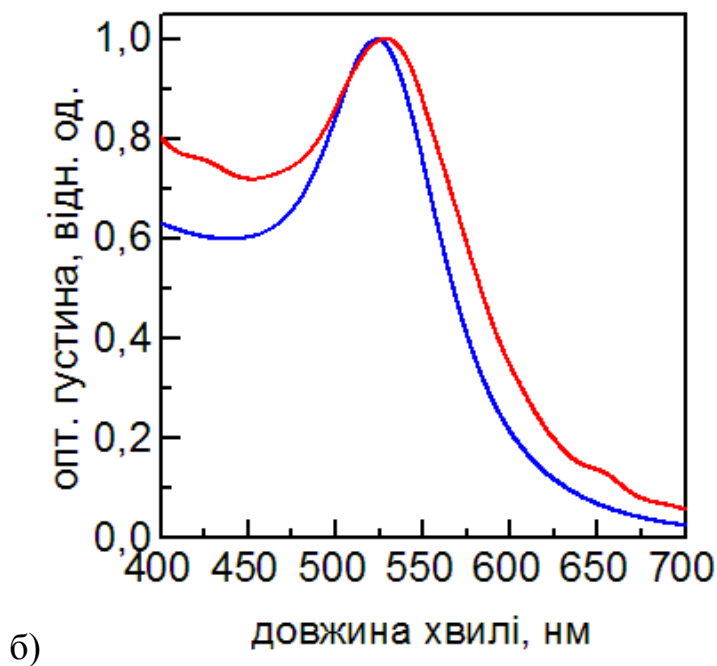
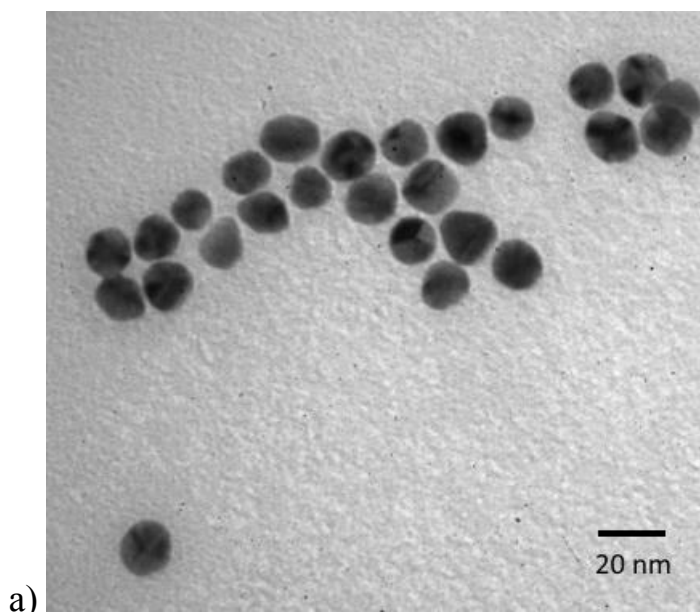


Рис.2.11 ПЕМ зображення (а) і спектр поглинання (б) золотих наночастинок у водному розчині (синя крива) і в полімерній плівці (червона крива).

Розчин був синтезований з використанням добре відомої методики Туркевича [135], що базується на відновленні солей золота за допомогою цитрату у воді. Беруть 30 мл водного розчину HAuCl_4 (0,5 ммоль/л) і доводять до кип'ятіння на гарячій плиті. Потім добавляється 3 мл водного розчину цитрату натрію (38,8 ммоль/л) при одночасному перемішуванні до тих пір, поки розчин не виходить яскраво-червоного кольору. Далі розчин охолоджують до кімнатної температури.

У воді максимум плазмонного резонансу становить 523 нм (Рис. 2.11б). При переміщенні в полімерну плівку максимум плазмонного резонансу (530 нм) трохи зміщується в довгохвильову ділянку спектра та уширюється, що говорить про деяку агрегацію наночастинок (Рис. 2.11б) [6].

2.2.3. Формування J-агрегатів та комплексів J-агрегат-наночастинок в полімерних плівках. Метод пошарової збірки (Layer-by-Layer assembly, L-b-L) дозволяє отримувати тонкі плівки (5-500 нм) заданої товщини і складу завдяки чергуванню шарів поліаніону та полікатиону разом з шарами додаткових заряджених матеріалів завдяки кулонівській взаємодії разнойменно заряджених шарів [136]. В даній роботі в якості полікатиону використовувався PDDA (полі(діалілдіметиламонію хлорид)) (Рис. 2.12а), а в якості поліаніону – PSS (полі(4-стиренсульфонат натрію)) (Рис. 2.12б).

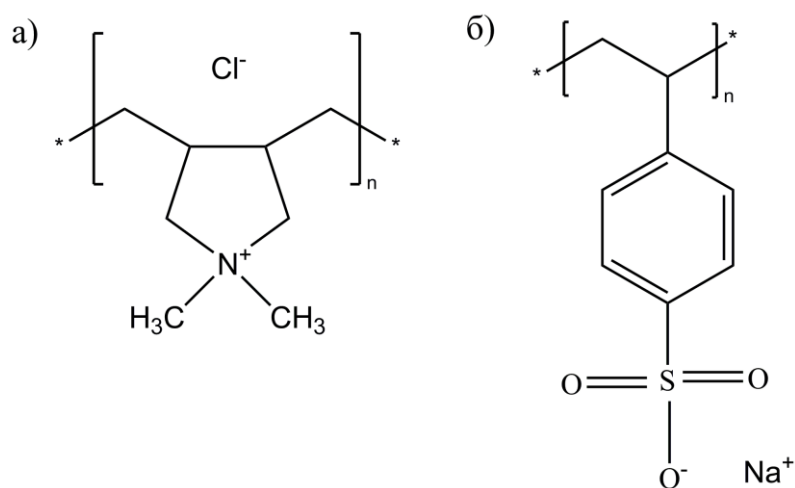


Рис. 2.12. Поліелектроліти, що використовувалися: а) PDDA, б) PSS.

Для формування багатошарових композитів, що включають в собі J-агрегати та металеві наночастинки, була використана методика пошарового напилення плівок, яка практично не поступається класичній методиці пошарового осадження з розчинів [136-138].

Для цього був використаний комерційно доступний аерограф 80-897 (MIOL, Китай) в комплекті з безмасляним компресором і ресивером 81-125 (MIOL, Китай). В даному випадку кожен шар наносився напиленням протягом 15-20 секунд з наступним промиванням водою і сушінням стисненим повітрям.

Перед напиленням плівок поверхню скляних підкладок промивали спочатку ацетоном, а потім ізопропіловим спиртом. Ацетон видаляє органічні речовини, а ізопропіловий спирт видаляє забруднений ацетон. Обидва розчинники були класу ОСЧ. У випадку значних забруднень підкладок органічними речовинами, про що свідчило нерівномірне розподілення плівки, їх очищали кислотою Каро. Кислота Каро (піранья кислота) представляє собою суміш 25%-ої перекису водню (H_2O_2) і 98%-ої сірчаної кислоти (H_2SO_4) в співвідношенні 1:2. Обробку кислотою Каро проводили при температурі 95 °С. Очистка за допомогою кислота Каро в результаті дає негативно заряджену поверхню скла [11].

Після очищення на підкладку напилювали водний розчин полікатіону (PDDA) (2 мас.%) для рівномірного покриття, що робить поверхню позитивно зарядженою. Плівка напилювалася протягом 15-20 с під тиском 2,5 бар, з відстанню від аерографа до зразка близько 15 см. Після цього зразок знаходився в сушильній шафі при температурі 60 °С протягом 10 хвилин. Оскільки як срібні, так і золоті наночастинки покриті негативно зарядженою цитратною оболонкою, їх наносили на шар PDDA шляхом напилення із колоїдного розчину. Потім на шар наночастинок наносили шар PDDA. Щоб контролювати відстань між НЧ і J-агрегатами, на PDDA наносили шар PSS із водного розчину поліаніону PSS (2 мас.%). Далі, шари PDDA і PSS чергувалися необхідну кількість разів (Рис. 2.13)

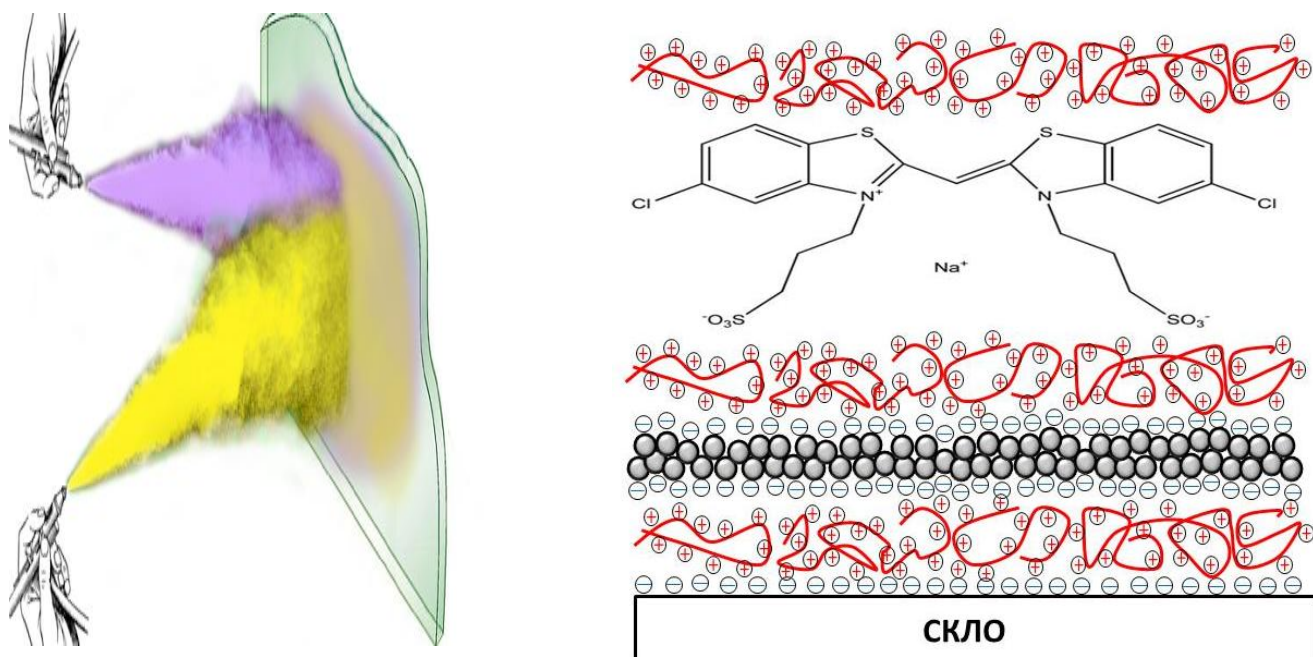


Рис. 2.13. Схема формування комплексів «J-агрегати+металеві наночастинки» у полімерних плівках PDDA(\oplus) і PSS(\ominus) методом пошарового нанесення (на прикладі «J-агрегати TC+Ag- наночастинки»)[10].

Аналогічним чином, на шари PDDA і PSS наносилися шари J-агрегатів TC та PIC, відповідно (з урахуванням їх зарядів). Зверху шари J-агрегатів закривалися протилежно зарядженим шаром поліелектроліту.

2.2.4. Метод формування полімерної оболонки навколо срібних наночастинок. Для формування полімерної оболонки навколо срібних наночастинок було застосовано метод L-b-L, модифікований для колоїдних розчинів [139-140]. Для цього водний розчин срібних наночастинок змішували з водним розчином полікатиону PDDA у співвідношенні 5:1, потім суміш обробляли ультразвуком протягом 3 хв. Після цього її центрифугували на швидкості 3000 хв⁻¹ протягом 10 хв. і відмивали деіонізованою водою для видалення остатків поліелектроліту. Потім використовували поліаніон PSS, та перемежали його з полікатиону PDDA для створення оболонки заданої товщини. Завершуючим шаром завжди був полікатион PDDA для забезпечення кулоновського притягіння

при взаємодії з J-агрегатами ТС. Схематично модель срібної наночастини, вкритою полімерною оболонкою, показано на Рис. 2.14.

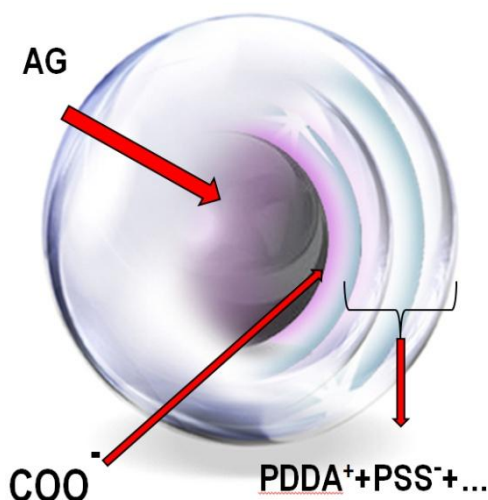


Рис. 2.14. Схема формування полімерної оболонки навколо срібних наночасток

Висновки до розділу 2

1. Відпрацьована методика проведення вимірювань спектрів поглинання, люмінесценції і збудження люмінесценції J-агрегатів поліметинових барвників ТС, РІС, а також реєстрації кривих загасання люмінесценції. Відпрацьовано методи люмінесцентної мікроспектриметрії, що дозволяють отримувати люмінесцентні зображення і спектри люмінесценції окремих мономерів і агрегатів.
2. Відпрацьовано методи отримання J-агрегатів поліметинових барвників РІС, ТС у водних розчинах.
3. Розроблено методи формування мономерів та J-агрегатів в полімерних плівках.
4. Розроблено методи формування композитів металевих НЧ та J-агрегатів з контрольованою відстанню між ними у водних розчинах та полімерних плівках.

Розроблені методики використані у публікаціях [1-15].

РОЗДІЛ 3

ПІДСИЛЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ J-АГРЕГАТИВ ТІАЦІАНІНУ ЗА РАХУНОК ВЗАЄМОДІЇ З ПЛАЗМОННИМ РЕЗОНАНСОМ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

3.1. Плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціаніну в водних розчинах

Аналіз літературних даних (див. п. 1.4) показав, що найпоширенішою системою, у якій досліджувалася екситон-плазмонна взаємодія, були композитні системи на основі J-агрегатів тіаціаніну (ТС) та срібних чи золотих наночастинок [91-92, 98-100]. Оскільки завданням дисертаційної роботи було досягнення максимального підсилення люмінесценції J-агрегатів, яке має відбуватися на певній відстані між J-агрегатами та металевими НЧ [98, 100], то важливим є максимальне перекриття смуг екситонного і плазмонного резонансів [100]. Це, вочевидь, досягається у системі J-агрегати ТС – срібні НЧ (див. Рис. 2.9 та 2.10б). Дійсно, синтезовані наночастинок срібла мали діаметр $50,0 \pm 5,0$ нм і виявляли смугу поглинання плазмонного резонансу з максимумом 435 нм (Рис. 2.10), яка мала значне перекриття те тільки зі смугою поглинання мономерів ТС ($\lambda_{\text{abs}} = 432$ нм у воді), а також і з смугою поглинання (J-смугою) J-агрегатів ТС ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{J}} = 461.5$ нм) (Рис. 3.1).

Перед дослідженням ефектів підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС срібними НЧ, було досліджено оптичні властивості барвника ТС та його J-агрегатів. У водному розчині барвник ТС формує J-агрегати (Рис. 2.9), які мають досить широку J-смугу ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 660 \text{ см}^{-1}$) у порівнянні з J-агрегатами інших барвників [141], яка, проте, значно вужча за J-смугу J-агрегатів ТС, що сформовані у інших умовах ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 960 \text{ см}^{-1}$) [142].

Знаючи ширину J-смуги та смуги мономерів можна оцінити довжину делокалізації екситонів, яка є дуже важливим параметром для J-агрегатів [143]:

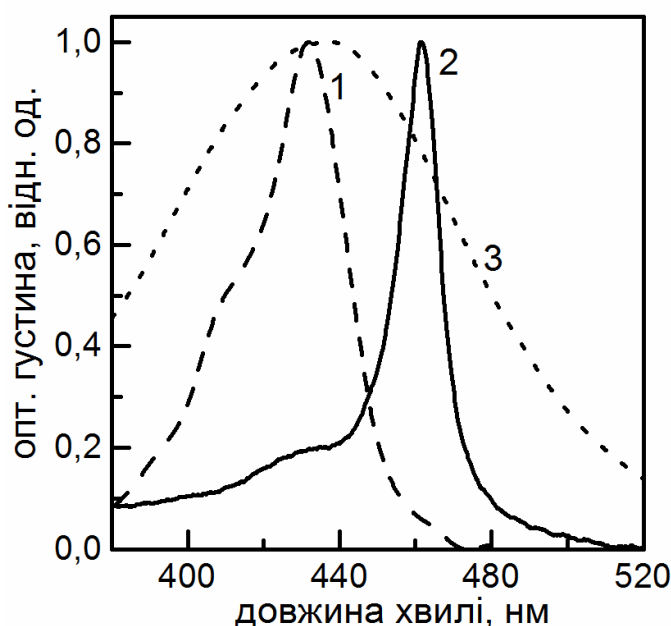


Рис. 3.1 Спектри поглинання мономерів ТС у ДМФА (1), J-агрегатів ТС у розчині ДМФА:вода = 1:9 (2) та колоїдного розчину наночастинок срібла (3) .

$$N_c = \frac{3 \cdot (\Delta\nu_{FWHM}^{mon})^2}{2 \cdot (\Delta\nu_{FWHM}^J)^2} - 1, \quad (3.1)$$

де $\Delta\nu_{FWHM}^{mon}$ і $\Delta\nu_{FWHM}^J$ – повні ширини на половині висоти (FWHM) смуг поглинання мономерів і J-агрегатів. Оскільки $\Delta\nu_{FWHM}^{mon} = 1220 \text{ см}^{-1}$ для головного електронного переходу смуги мономерів ТС (Рис. 3.1, крива 1), то $N_c \sim 4$ мономерів, як і для J-агрегатів amphi-PIC, що відрізняються значним ступенем статичного безладу [141, 143].

Порівняння спектрів люмінесценції мономерів та J-агрегатів ТС (Рис. 3.2) показує, що на відміну більшості ціанінових барвників, що утворюють J-агрегати [67-68], широка і малоінтенсивна (квантовий вихід 0,008 [142]) смуга люмінесценції мономерів ТС ($\lambda_{lum} = 485 \text{ нм}$ в ДМФА) зсунута у довгохвильову область спектру щодо смуги люмінесценції J-агрегатів ($\lambda_{lum} = 466 \text{ нм}$). Це

пов'язано з ефективною цис-транс ізомеризацією незв'язаних молекул [52]. Можна припустити, що люмінесценція молекул ТС, що не агрегували у водному розчині, присутні в спектрі люмінесценції J-агрегатів у вигляді внеску до довгохвильового хвосту їх смуги люмінесценції.

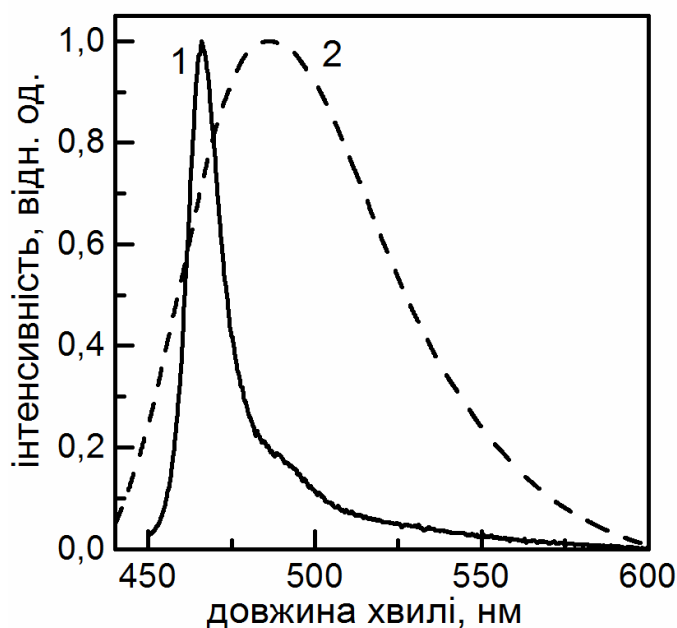


Рис. 3.2 Спектри люмінесценції J-агрегатів ТС у розчині ДМФА:вода = 1:9 (1) та мономерів ТС у ДМФА (2), $\lambda_{\text{збудж}} = 420$ нм.

Важливу інформацію про люмінесцентні властивості люмінофорів можна отримати з аналізу кривих загасання їх люмінесценції [52]. Крива люмінесценції мономерів ТС добре описується моноекспоненційною функцією з часом життя $\tau_{\text{мон}} = 1,5$ нс (Рис. 3.3, крива 1). Крива загасання люмінесценції J-агрегатів ТС немоноекспоненційна і може бути описана з урахуванням двох експоненційних кривих: перша – з часом життя $\tau_1 < 20$ пс (меншим за роздільну здатність апаратури, що використалася) та друга – з часом життя $\tau_2 = 1,7$ нс (Рис. 3.3, крива 2). Через низьку інтенсивність і великий час життя, другу криву можна пов'язати з випромінювальною релаксацією мономерів, що не проагрегували. Вочевидь, їх час життя збільшився в порівнянні з мономерами ТС у ДМФА внаслідок сольватаційного ефекту [142].

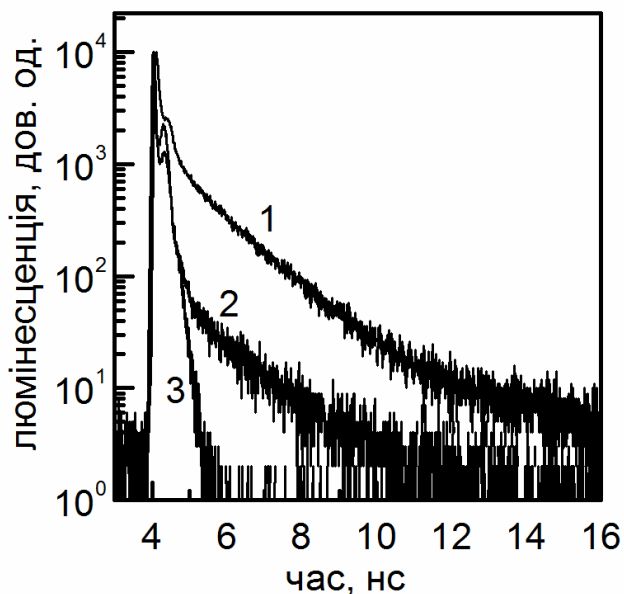


Рис. 3.3 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ($\lambda_{\text{збудж}} = 439$ нм) мономерів (крива 1, у ДМФА, $\lambda_{\text{реєстр}} = 500$ нм) та J-агрегатів (крива 2, у водному розчині, $\lambda_{\text{реєстр}} = 470$ нм) барвника ТС. Крива 3 – IRF.

Таким чином, криву загасання з $\tau_1 < 20$ пс можна пов'язати з випромінювальною релаксацією екситонних станів у J-агрегатах ТС. Відомо, що на скорочення часу загасання J-агрегатів впливають декілька факторів [69, 80]. По-перше, внаслідок делокалізації електронних збуджень вздовж молекулярного ланцюжка час життя утвореного екситонного збудження скорочується через ефект «надвипромінювання» [81-82], причому таке скорочення пропорційне довжині делокалізації екситонів [80]. По-друге, на люмінесцентну динаміку можуть впливати різні ефекти, пов'язані з безвипромінювальною релаксацією екситонних збуджень [69], серед яких основну роль грає автолокалізація екситонів [84, 79]. Оскільки довжина делокалізації екситонів в J-агрегатах ТС згідно з рівнянням 3.1 всього лише 4 мономери, то можна припустити, що короткий час загасання люмінесценції J-агрегатів ТС пов'язаний головним чином з ефективною безвипромінювальною релаксацією екситонних збуджень.

Електронно-мікроскопічні зображення J-агрегатів ТС у водних розчинах виявляють їх стрижнеподібну структуру (Рис. 3.4). Видно, що одразу після приготування J-агрегати ТС є асоціатами маленьких агрегатів з діаметром 10 нм і

довжиною 50 нм (Рис. 3.4а). Через деякий час подібні асоціати реорганізуються у більш великі агрегати з діаметром 50 нм і довжиною 500-700 нм (Рис. 3.4б). Подібна реорганізація структури спостерігалася і для інших типів J-агрегатів [132, 143-146].

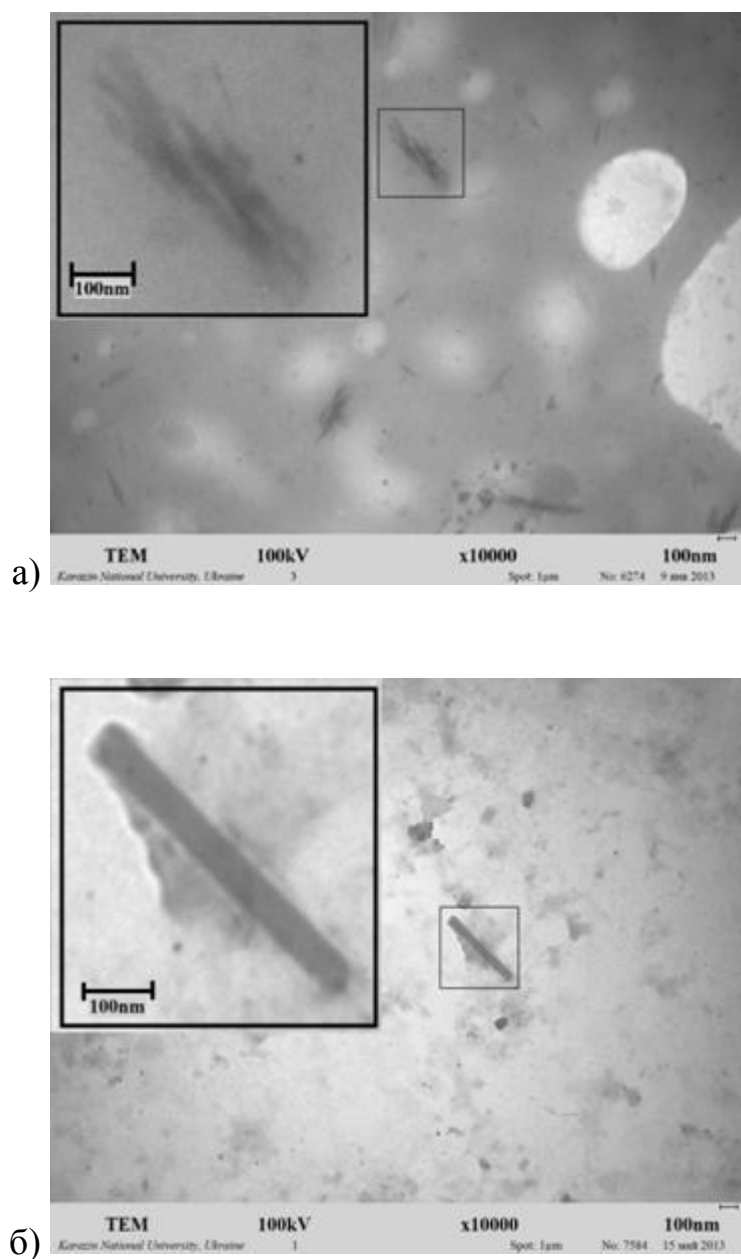


Рис. 3.4 ПЕМ зображення J-агрегатів ТС: а) одразу після виготовлення, б) через 2 години після виготовлення.

Серед низки композитних систем, що було запропоновано різними авторами для збірки J-агрегатів та НЧ [65-66, 97-99], було обрано створення колоїдних НЧ з металевим ядром та J-агрегатною оболонкою, що відокремлена від ядра поліелектролітними шарами, – так звані «плекситонні наночастинки» [147]. Для формування полімерної оболонки навколо срібних наночастинок було застосовано метод L-b-L, модифікований для колоїдних розчинів (розділ 2.2.4) [148-149]. Схематично модель срібної наночастинки, вкритої полімерною шаруватою оболонкою, показано на Рис. 3.5а.

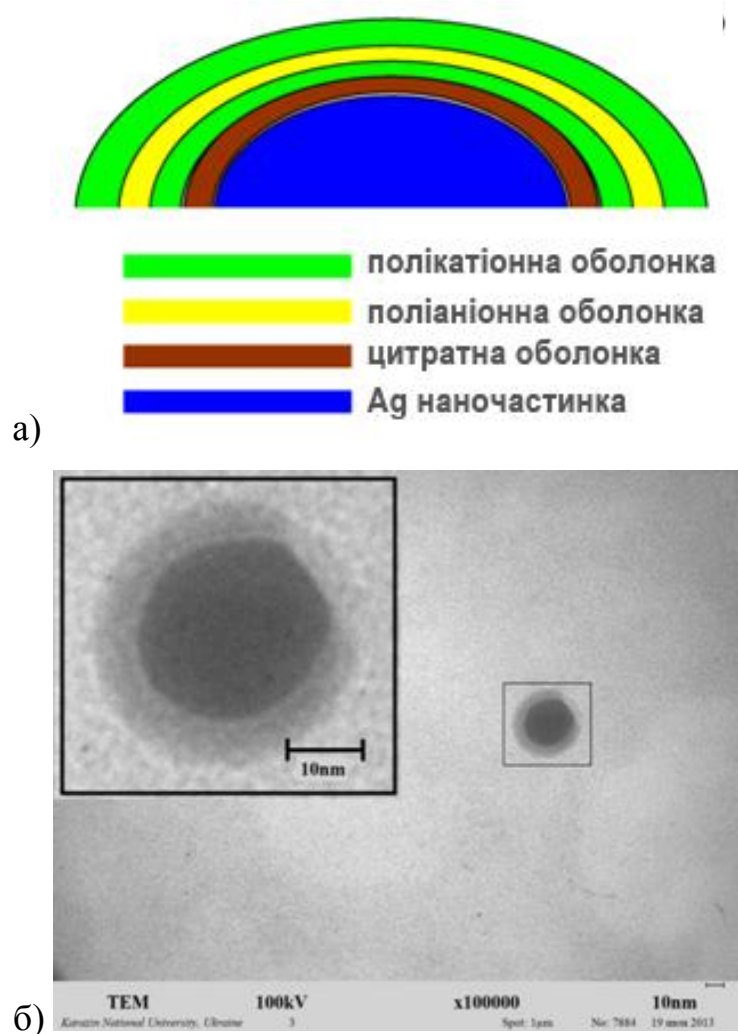


Рис. 3.5. Модель (а) та ПЕМ зображення (б) срібної наночастинки, вкритої оболонкою з трьох полімерних шарів.

Електронно-мікроскопічні зображення (Рис. 3.5б) підтвердили наше уявлення про формування полімерної оболонки. З Рис. 3.5б видно, що для оболонки срібної НЧ, утвореної з використанням трьох поліелектролітних шарів, товщина становить приблизно 7 нм. З урахуванням товщини шару цитратної оболонки навколо наночастинок приблизно 2 нм [148-149], ми отримуємо товщину поліелектролітних шарів приблизно 1,5 нм, що добре узгоджується з літературними даними [148-149].

При взаємодії J-агрегатів ТС зі срібними НЧ з різною товщиною полімерної оболонки, було отримано наступні спектри поглинання і люмінесценції (Рис. 3.6). Можна побачити, що екситон-плазмонна взаємодія (ЕПВ) призводить до трансформації як спектрів поглинання (Рис. 3.6а), так і спектрів люмінесценції (Рис. 3.6б) J-агрегатів ТС. Зростання товщини оболонки НЧ до 9 поліелектролітних шарів (що відповідає ~ 16 нм товщини всієї оболонки з урахуванням цитратної оболонки срібних НЧ) приводить до зростання інтенсивностей обох смуг (поглинання та люмінесценції) (Рис. 3.6). Але подальший ріст відстані J-агрегатів від НЧ призводить до зменшення інтенсивностей обох смуг (Рис. 3.6). Зміна інтенсивності J-смуги (Рис. 3.6а) значно менша відносно зміни інтенсивності смуги люмінесценції (Рис. 3.6б), з максимальним зростанням тільки на 13% для J-агрегатів, відокремлених від НЧ 9 поліелектролітними шарами (Рис. 3.6а). Слід відмітити, що ЕПВ у даному випадку приводить до звуження J-смуги до $\Delta\nu_{\text{погл}}^{\text{НЧ}}(\text{FWHM}) = 575 \text{ см}^{-1}$, що, згідно рівнянню 3.1, вказує на зростання довжини делокалізації екситонів до $N_c \sim 6$ мономерів. У випадку ж найменшої відстані між J-агрегатами та НЧ, J-смуга є уширеною і дещо зсунутою до червоної області спектру (Рис. 3.6а), що можна пов'язати з реалізацією випадку сильної ЕПВ [91-92].

Зміни у спектрах люмінесценції є набагато значнішими (Рис. 3.6б). Так при взаємодії з наночастинок, що мають оболонку тільки з одного полімерного шару, майже вся люмінесценція J-агрегатів ТС є загашеною (Рис. 3.6б). Зростання товщини полімерної оболонки призводить до зростання інтенсивності люмінесценції (Рис. 3.6б).

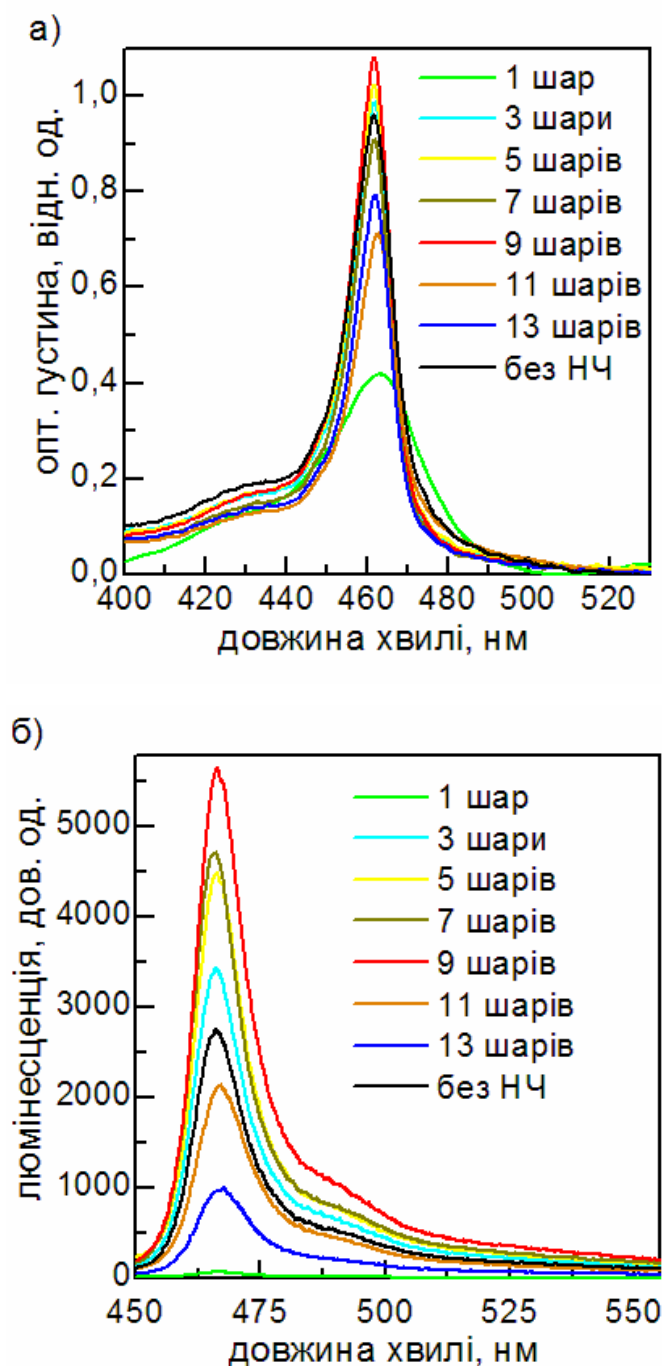


Рис. 3.6 Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) J-агрегатів ТС у присутності срібних наночастинок з різною товщиною полімерної оболонки.

При товщині оболонки у 9 шарів (приблизно 16 нм), люмінесценція J-агрегатів у два рази більша за люмінесценцію J-агрегатів без наночастинок (Рис. 3.7). Подальше зростання товщини полімерної оболонки навколо металевих наночастинок призводить до гасіння люмінесценції J-агрегатів (Рис. 3.7).

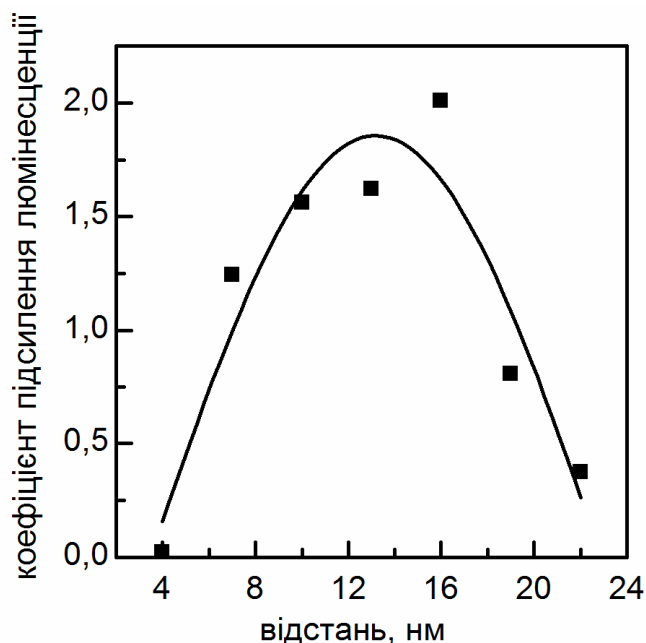


Рис. 3.7 Діаграма підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС за присутності срібних НЧ по відношенню до люмінесценції J-агрегатів ТС за відсутності срібних НЧ в залежності від відстані між J-агрегатами та НЧ (товщини оболонки навколо НЧ).

Крім зміни інтенсивності смуги люмінесценції J-агрегатів ТС при взаємодії зі срібними НЧ спостерігається і зміна її спектральної ширини (Рис. 3.6б). При відстані між НЧ та J-агрегатами 16 нм (максимальне підсилення люмінесценції) смуга люмінесценції J-агрегатів дещо звужується: з $\Delta\nu_{\text{люм}}$ (FWHM) = 575 см^{-1} за відсутністю НЧ до $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{НЧ}}$ (FWHM) = 565 см^{-1} за присутності НЧ, що корелює зі змінами для J-смуги. При подальшому збільшенні відстані між НЧ та J-агрегатами смуга люмінесценції J-агрегатів ТС дещо зсувається до червоної області спектру та уширюється до $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{НЧ}+}$ (FWHM) = 595 см^{-1} (Рис. 3.6б). Подібні спектральні зміни можна пов'язати з залежністю впливу ЕПВ від відстані.

Якщо подивитись на отримані композити «J-агрегат–металева НЧ» з використанням електронної мікроскопії, то можна побачити, що взаємодія J-агрегатів ТС та срібних НЧ не є оптимальною (Рис. 3.8). Видно, що J-агрегати взаємодіють тільки з невеликою часткою НЧ (Рис. 3.8). З цього можна зробити

висновок, що більш ефективна взаємодія між J-агрегатами ТС та срібними НЧ має привести до значно більшого підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС.

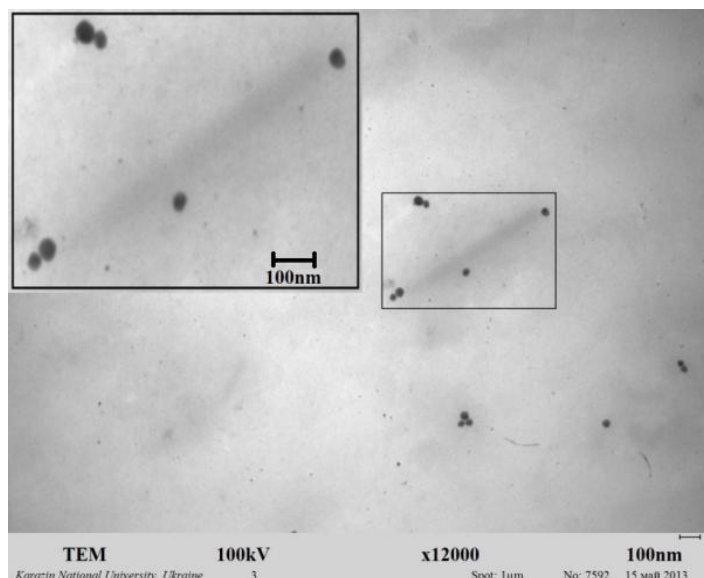


Рис. 3.8 ПЕМ зображення композитів «J-агрегат ТС – срібна НЧ» у водному розчині.

Для того, щоб визначити можливість такого підсилення, у співробітництві з теоретиками було запропоновано теоретичний опис J-агрегатів з наночастинками [1].

Люмінесценція збуджується світловою хвилею з полем:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2} E_0 \exp(-i\omega t) + c.c.. \quad (3.2)$$

де E_0 амплітуда і ω несуча частота. Поле, що діє на J-агрегати:

$$E_J = E_0 + A_0 N_p(r) \mu_0 b(t), \quad (3.3)$$

де $B = \frac{1}{2} b \exp(-i\omega t) + c.c.$ – бозонна мода, що описує плазмонне збудження наночастинок. N_p – густина наночастинок. Коефіцієнт $A(r)$ описує поле диполю, що осцилює, на відстані r і має форму [150]:

$$A_0(r) = \frac{(k_0 r_0)^3}{\varepsilon_h} \left[\frac{3(e \cdot e_d) - 1}{(k_0 r)^3} - i \frac{3(e \cdot e_d) - 1}{(k_0 r)^2} - \frac{(e \cdot e_d) - 1}{k_0 r} \right] e^{ik_0 r}, \quad (3.4)$$

де $\varepsilon_h = 1.75$ діелектрична константа, $k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_h} / c$ – хвильовий вектор електромагнітного поля і e_d – одиничний вектор, паралельний диполю наночастинок. μ_0 і r_0 – ефективні дипольні момент і радіус наночастинок, відповідно.

Для оцінки диполю μ_0 використаємо результати робіт [151-152]. Отримуємо:

$$\mu_0 \approx \left(\frac{4r_0^3 \pi^3 \varepsilon_h \hbar \omega_p}{9\sqrt{3}} \right)^{1/2}, \quad (3.5)$$

де ω_p – плазмонна частота. Для $r_0 = 15$ нм отримуємо диполь $\mu_0 = 10^{-14}$ СГС.

Динаміка бозону описується рівнянням:

$$\partial_t b_n + i\omega_n + \gamma_n b_n = i \frac{\mu_0 E}{\hbar}, \quad (3.6)$$

де E амплітуда поля, що діє на наночастинку:

$$E = E_0 + A_0(r) P_j \quad (3.7)$$

де $P_J = 4\pi p_J d_j N_J N_c + c.c.$ – поляризація екситонного переходу J-агрегатів, N_J густина J-агрегатів.

Блоховські рівняння для дворівневих екситонних переходів:

$$\partial_t p_J + (i\omega_J + \gamma_J) p_J = i \frac{dE_J}{\hbar} n, \quad (3.8)$$

$$\partial_t n + \gamma_0(n - n_0) = \frac{i}{\hbar} dE_J p_J - d^* E_J^* p_J^*, \quad (3.9)$$

де γ_J^{-1} і γ_p^{-1} – часи релаксації.

Прийmemo $n \approx n_0 = const$. Тоді, застосовуючи Фур'є трансформацію для рівнянь 3.6 і 3.8, отримуємо:

$$p_J = \frac{n_0 E_0 \frac{d_2}{2\hbar} + Q_J \frac{\mu_0}{2\hbar(\omega_p - \omega - i\gamma_p)}}{\omega_J - \omega - i\gamma_J - n_0 \frac{Q_J Q_p}{\omega_p - \omega - i\gamma_p}} \quad (3.10)$$

$$p_p = \frac{\frac{\mu_0 E_0}{2\hbar} + Q_p p_J}{\omega_p - \omega - i\gamma_p} \quad (3.11)$$

де p_J і p_p – Фур'є трансформації для p_J і p_p , звідси

$$Q_J(\omega, r) \approx \frac{A_0(r) \mu_0 dN_p}{\hbar}, \quad Q_p(\omega, r) \approx \frac{A_0(r) \mu_0 dN_J}{\hbar}. \quad (3.12)$$

Усереднена поляризація системи $P = \nu_J p_J + \nu_p p_p$, де ν_J і ν_p – питомі об'єми J-агрегатів та НЧ, відповідно. Спектральна густина люмінесценції $S(\omega, r)$ пропорційна $|P(\omega, r)|^2$. Можна показати, що для малих втрат $\gamma_J \sim 0,001$ еВ і

$\gamma_p \sim 0,01$ еВ максимум $S(\omega, r)$ зсувається до червоної області спектру при зменшенні r . Для більших значень втрат $\gamma_p \sim 0,1$ еВ такий зсув малий.

Оцінимо радіус r_m (відстань між центром наночастинки і J-агрегатом), що відповідає максимальному значенню $S(\omega, r)$:

$$r_m^6 \approx r_0^6 \frac{\mu_0^2 d^2 N_p N_J N_c^2}{\hbar^2 \gamma_j \omega_p}. \quad (3.13)$$

Для наших експериментальних значень:

$$r_m \approx f r_0 N_c^{1/3}. \quad (3.14)$$

де $f \sim 1$ – деякий коефіцієнт. N_c можна знайти за допомогою рівняння 3.1.

Залежність $S(\omega, r)$ від різних радіусів ядра НЧ показана на Рис. 3.9. Для її визначення було використано наступні параметри: $\omega_p = 2.84$ еВ, $\omega_J = 2,636$ еВ, $N_c = 3$, $\gamma_J \sim 0,011/NR$, $\gamma_p \sim 0,66$ еВ, $d = 12 \times 10^{-18}$ СГСЕ, $N_p = 6 \times 10^{22}$ см⁻³, $N_J = 10^{14}$ см⁻³, $r_0 = 25$ нм. Кількість J-агрегатів та НЧ приблизно однакова.

Видно, що теоретичний опис добре узгоджується з експериментом стосовно відстані, на якій можна очікувати максимальне підсилення люмінесценції (Рис. 3.9). Також видно, що при оптимальних умовах взаємодії J-агрегатів та наночастинок можна очікувати 25-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів (Рис. 3.9).

Можна виділити дві основні причини, чому в експерименті спостерігається тільки 2-кратне збільшення люмінесценції J-агрегатів ТС. Перша – це неузгодженість частоти плазмонного резонансу $\omega_p = 2.84$ еВ з частотою екситонного переходу $\omega_J = 2,636$ еВ. З Рис. 3.9 видно, що це призводить до суттєвого зменшення підсилення люмінесценції J-агрегатів. Друге – це недостатня поверхня контакту J-агрегатів та металевих наночастинок (Рис. 3.8).

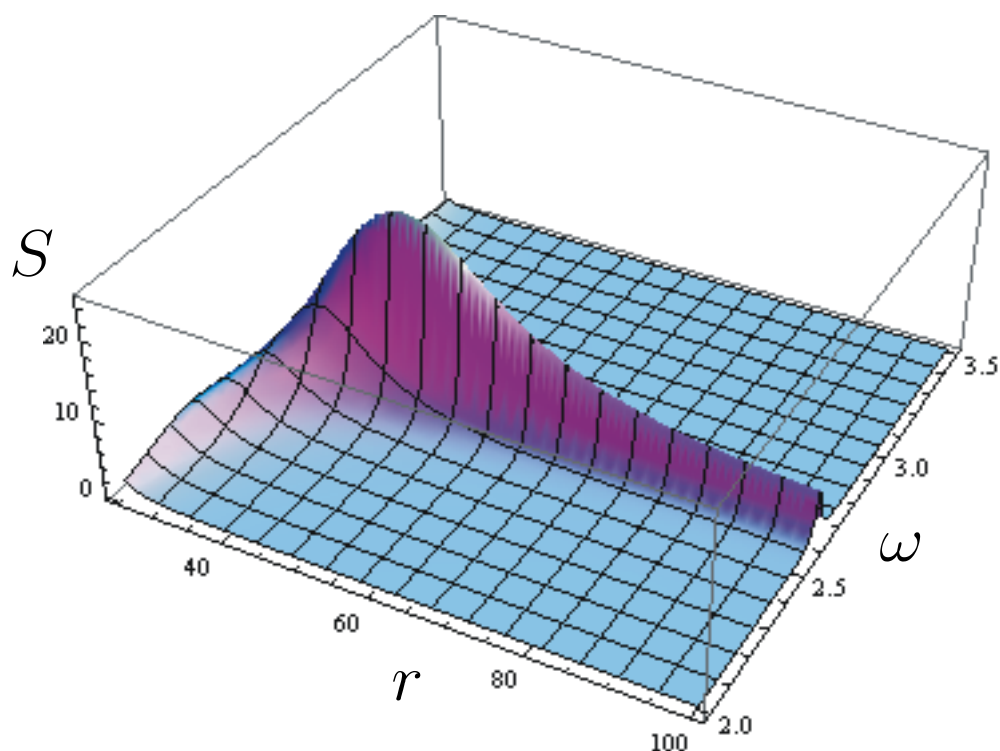


Рис. 3.9 Залежність спектральної густини від ω (eV) і r (нм).

Які ще чинники можуть вплинути на екситон-плазмонну взаємодію в нашій системі? Очевидно, що це довжина делокалізації екситонів. Дійсно, якщо ми порівняємо спектральну щільність люмінесценції J-агрегатів з $N_c = 3$ і $N_c = 6$, то побачимо між ними суттєву різницю (Рис. 3.10).

З Рис. 3.10 видно, що збільшення довжини делокалізації екситонів призводить до збільшення спектральної щільності люмінесценції і зміщення її максимуму в область більших значень r . Це означає, що ще одним із шляхів підсилення люмінесценції J-агрегатів при їх взаємодії з металевими наночастинками є використання J-агрегатів із значною величиною довжини делокалізації екситонів, наприклад таких як J-агрегати PIS, для яких при кімнатній температурі довжина делокалізації екситонів може становити десятки мономерів.

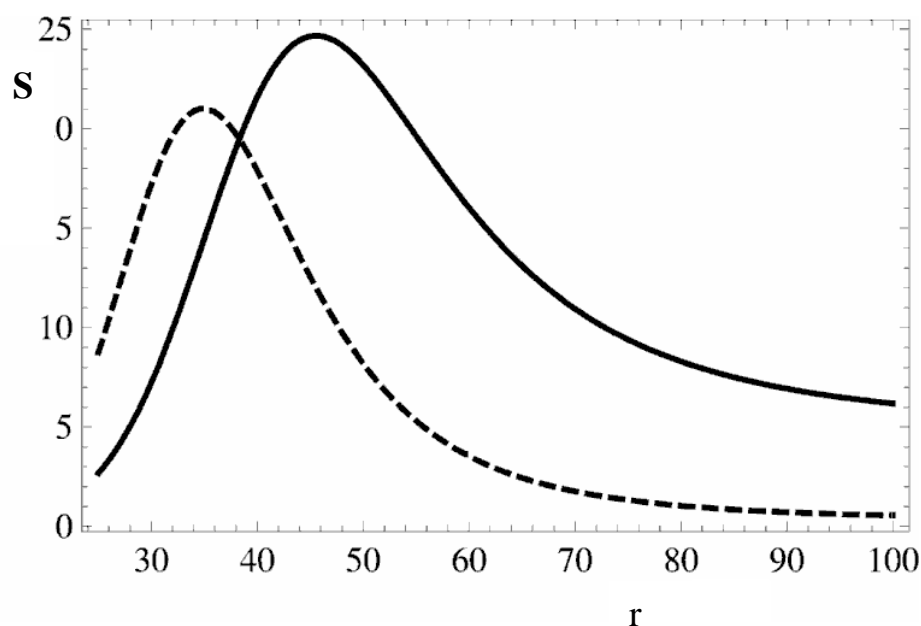


Рис. 3.10 Залежність спектральної густини S від r (нм) для різних значень N_c : 3 (пунктирна крива) і 6 (суцільна крива).

3.2 Плазмонне підсилення люмінесценції мономерів та J-агрегатів тіаціаніну у полімерних плівках

3.2.1 Плазмоне підсилення люмінесценції мономерів ТС. Однією з причин недостатньо ефективного підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС при взаємодії зі срібними НЧ у водному розчині була недостатня площа їх контакту. Для забезпечення більшого контакту було прийнято рішення перейти з розчину до полімерних плівок. Для забезпечення необхідної відстані між J-агрегатами та НЧ було обрано класичні шаруваті поліелектролітні плівки, сформовані за методом L-b-L на поверхні скляної (або кварцової) підкладки (див. п. 2.2.3) [136-138].

Але у випадку введення барвника ТС до полімерних плівок можна очікувати значного зростання внеску мономерної люмінесценції через гальмування цис-транс ізомеризації у жорсткому середовищі [100]. Тому спочатку було проаналізовано вплив ППР срібних НЧ на люмінесцентні властивості мономерів барвника ТС.

Слід відмітити, що через високий ступінь агрегації молекул ТС у L-b-L

плівці нам не вдалося отримати плівки з переважаючим внеском мономерів та з достатньою оптичною густиною. Це пов'язано з особливістю методу отримання L-b-L плівок при якому формуються дуже тонкі майже моношарові плівки, але з меншою густиною у порівнянні з плівками Ленгмюра-Блоджет [136-137]. Внаслідок цього зменшення концентрації барвника у розчині задля запобіганню агрегації призводить до занадто низьких значень оптичної густини отриманих L-b-L плівок, недостатніх для проведення вимірювань. Тому замість барвника ТС було використано його аналог ТС-С2 (Рис. 2.7в), для якого відсутність двох атомів хлору у 5-му положенні приводить до неможливості формування J-агрегатів [142]. Дійсно, у L-b-L плівці для молекул ТС-С2 смуги поглинання і люмінесценції J-агрегатів відсутні (Рис. 3.11).

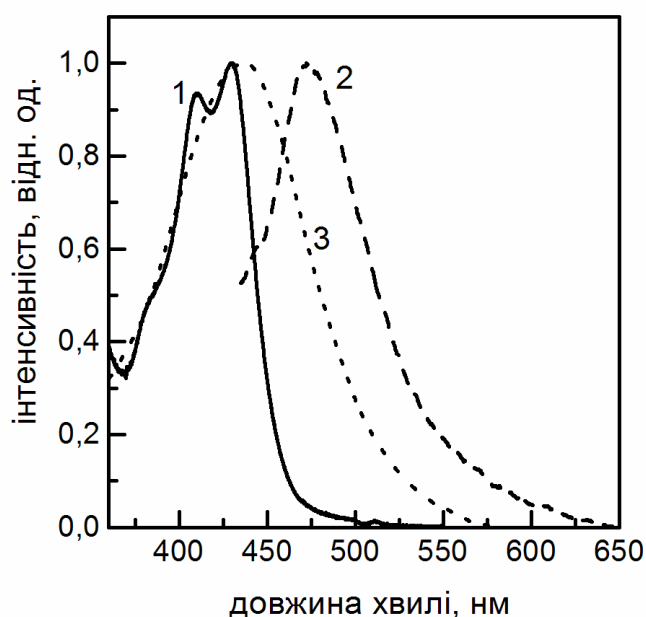


Рис. 3.11 Спектри поглинання (крива 1) і люмінесценції (крива 2, $\lambda_{\text{збудж}} = 420$ нм) барвника ТС-С2 у поліелектролітній L-b-L плівці. Крива 3 – спектр поглинання срібних НЧ, приведено для порівняння.

З Рис. 3.11 видно, що в L-b-L плівці в спектрі поглинання барвника ТС-С2 підвищена інтенсивність короткохвильового плеча мономерної смуги поглинання, що може свідчити про наявність H-агрегатів [69, 83], але в цілому мономерні

смуги поглинання і люмінесценції добре виражені і перетинаються зі смугою ППР срібних НЧ.

При взаємодії шару мономерів ТС-С2 з шаром срібних НЧ при варіюванні товщини прошарку між ними (тобто, кількості поліелектролітних бішарів PDDA-PSS) були отримані наступні спектри люмінесценції (Рис. 3.12).

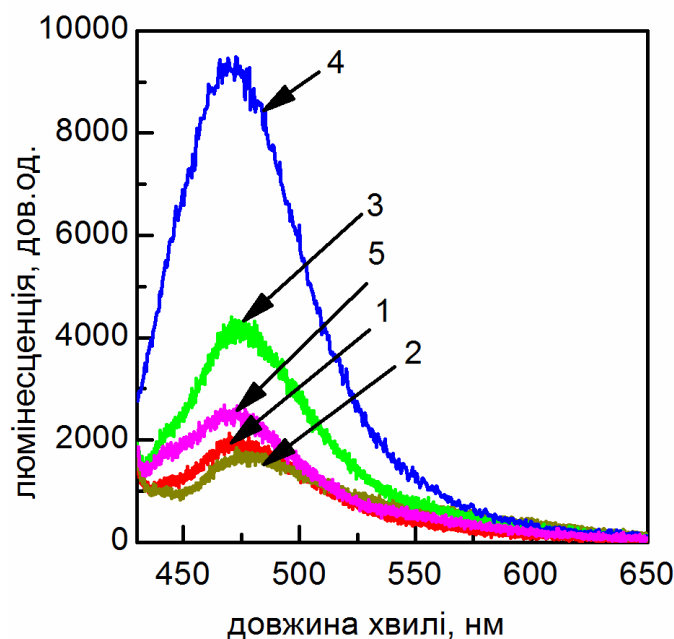


Рис. 3.12 Спектр люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ нм) мономерів ТС-С2, відокремлених від срібних НЧ прошарком з різною кількістю поліелектролітних бішарів: 1 – без НЧ, 2 – барвник безпосередньо на НЧ, 3 – 5 бішарів, 4 – 6 бішарів, 5 – 9 бішарів.

Можна побачити, що ЕПВ приводить до трансформації спектрів люмінесценції (Рис. 3.12) мономерів ТС-С2. При взаємодії з НЧ, що відокремлені від барвнику тільки одним полімерним шаром, майже вся люмінесценція мономерів ТС-С2 загашена (Рис. 3.12). Зростання товщини поліелектролітного прошарку приводить до зростання люмінесценції ТС-С2 (Рис. 3.12). При товщині шару 20 нм (6 полімерних бішарів, товщина бішару ~ 3 нм), люмінесценція мономерів ТС-С2 в три з половиною рази перевищує люмінесценцію мономерів за відсутності наночастинок (Рис. 3.13). Подальше зростання товщини полімерної

плівки між металевими наночастинками і барвником призводить до спаду та гасіння люмінесценції мономерів (Рис. 3.13).

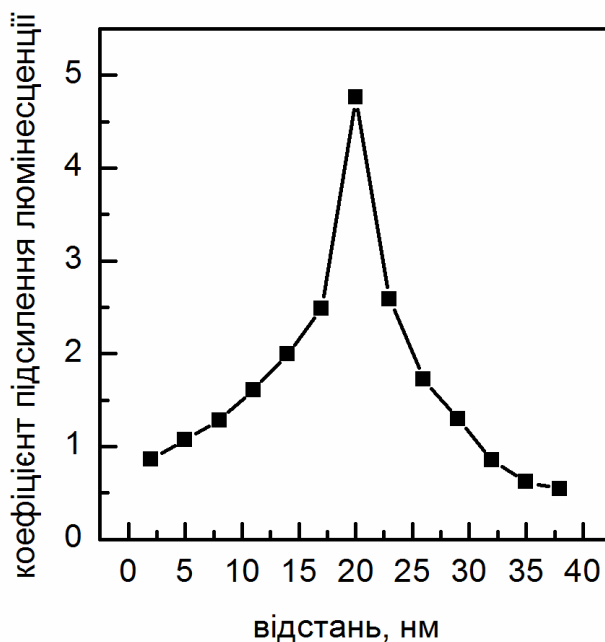


Рис. 3.13 Діаграма підсилення люмінесценції мономерів ТС-С2, відокремлених від срібних НЧ прошарком з різною товщиною.

Далі було проаналізовано вплив ЕПВ на криві загасання люмінесценції мономерів ТС-С2 (Рис. 3.14). На відміну від розчину ТС у ДМФА (Рис. 3.3), молекули ТС-С2 у L-b-L плівці мають значно коротший час життя $\tau_0 = 0,36$ нс (Рис. 3.14), що пов'язано з впливом більш жорсткого середовища [153]. Взаємодія зі срібними НЧ приводить до скорочення часу життя молекул барвнику (Рис. 3.14). Збільшення відстані між НЧ та ТС-С2 приводить до скорочення часу загасання люмінесценції останніх до певної межі з наступним його збільшенням (Рис. 3.14). Найкоротший час життя мономерів ТС-С2 ($\tau_{\text{НЧ}} \sim 86$ пс) спостерігається при товщині поліелектролітного прошарку 20 нм (Рис. 3.15), що відповідає даним підсилення стаціонарної люмінесценції (Рис. 3.13).

Подібне скорочення часу життя молекул барвників при підсиленні їх люмінесценції за рахунок взаємодії з металевими НЧ є типовим і пов'язане з внеском ППР до часу життя барвнику [52].

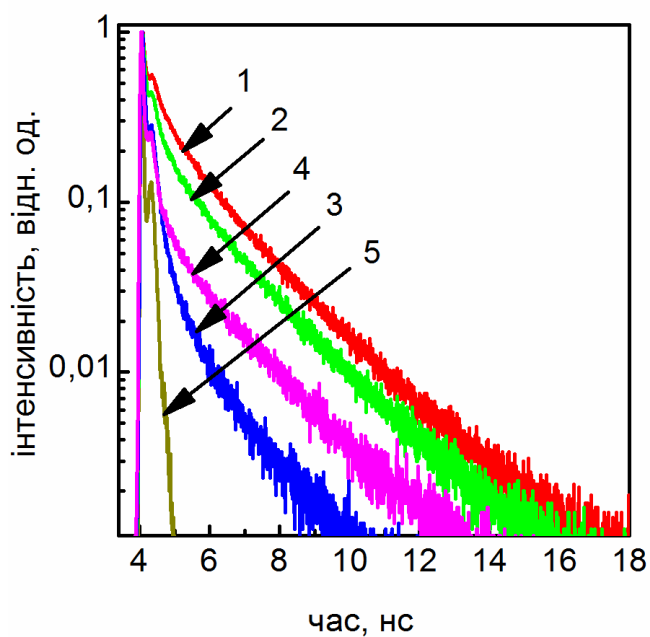


Рис. 3.14 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ТС-С2 ($\lambda_{\text{збудж}} = 439$ нм, $\lambda_{\text{ресстр}} = 470$ нм) від товщини прошарку між ними та срібними НЧ: 1 – без НЧ, 2 - барвник безпосередньо на НЧ, 3 – 6 бішарів, 4 – 12 бішарів, 5 – IRF.

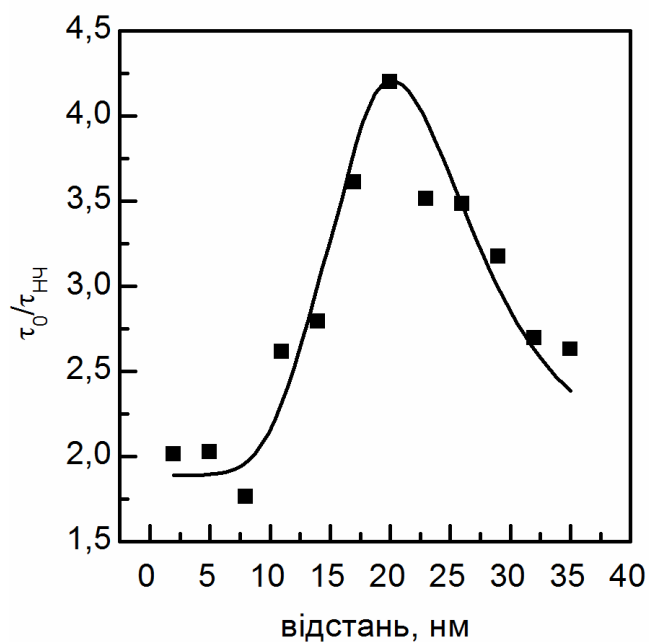


Рис. 3.15 Діаграма скорочення загасання люмінесценції мономерів ТС-С2 за присутності срібних НЧ в залежності від відстані між ними.

3.2.2. Плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС у плівках L-b-L.

Таким чином, у полімерних L-b-L плівках було досягнуто підсилення люмінесценції мономерів ТС-C2 у 4,5 рази на відстані 20 нм від, срібних НЧ, що значно більше, ніж підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС срібними НЧ у водному розчині. Тому наступним кроком було дослідження взаємодії J-агрегатів та срібних НЧ у L-b-L плівках.

Формування J-агрегатів в полімерних L-b-L плівках супроводжується зміною їх структури і спектральних властивостей (Рис. 3.16).

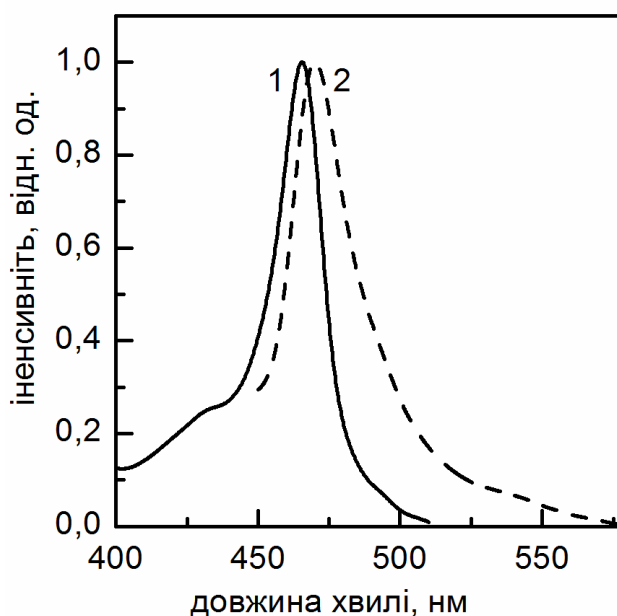


Рис. 3.16 Спектр поглинання (1) і люмінесценції (2, $\lambda_{\text{збудж}} = 430$ нм) J-агрегатів ТС у L-b-L плівці.

Спектри поглинання і люмінесценції зсуваються в червону область спектра: $\lambda_{\text{погл}}^{\text{плівка}} = 465$ нм та $\lambda_{\text{люм}}^{\text{плівка}} = 470$ нм у плівках супротив $\lambda_{\text{погл}}^{\text{розч}} = 461.5$ нм та $\lambda_{\text{люм}}^{\text{розч}} = 466$ нм у водних розчинах [1]) та поширюються: $\Delta\nu_{\text{погл}}^{\text{плівка}} (\text{FWHM}) = 760$ см^{-1} та $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{плівка}} (\text{FWHM}) = 1260$ см^{-1} супротив $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{розч}} (\text{FWHM}) = 660$ см^{-1} та $\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{розч}} (\text{FWHM}) = 575$ см^{-1} [1]) (Рис. 3.16). Це викликано двома основними причинами: зміною структури J-агрегатів у

полімерній плівці у порівнянні з водним розчином [154] і збільшенням статичного безладу, обумовленим локальним впливом навколишнього середовища [6].

Далі було визначено структуру J-агрегатів ТС, сформованих у полімерній плівці (Рис. 3.17). Для дослідження структури J-агрегатів в полімерній плівці була обрана методика АСМ, оскільки вона дозволяє досліджувати нанорозмірні об'єкти на поверхні (Рис. 3.17а). Для вимірювання була підготовлена плівка з одним шаром полімеру (PDDA) і одним шаром J-агрегатів барвника ТС.

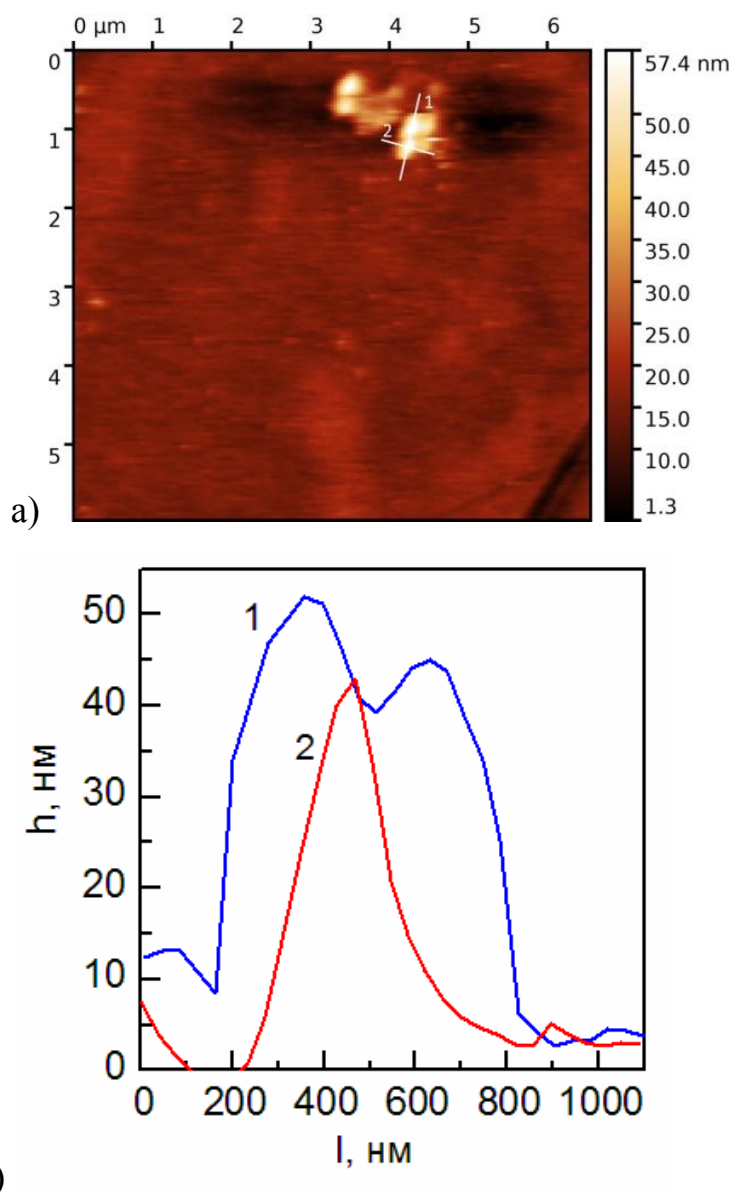


Рис 3.17 АСМ зображення J-агрегатів ТС на поверхні L-b-L плівки (а) та профіль (б) одного з J-агрегатів вздовж ліній перетину на (а).

Згідно з даними АСМ, J-агрегати в полімерних плівках виявились островковими стрижнеподібними структурами з довжиною 500-700 нм, товщиною 150-200 нм, висотою ~ 45 нм (Рис. 3.17б).

Таким чином, можна зробити висновок, що структура J-агрегатів в полімерній плівці значно не змінюється у порівнянні з водним розчином (Рис. 3.4). Тобто, основний вплив на спектральні характеристики має більш жорстке локальне оточення, в порівнянні з водним розчином, що веде до збільшення статичного безладу [10-11]. Як добре відомо, збільшення статичного безладу призводить до різних ефектів локалізації збудження, які викликають зниження квантового виходу люмінесценції [6, 155]. Створення гібридного комплексу з наночастинками срібла могло б вирішити цю проблему.

Для оцінки зміни статичного безладу можна використати довжину делокалізації екситонів (рівняння 3.1). З урахуванням для головного електронного переходу мономерів ТС в полімерній плівці [10] $\Delta\nu_{FWHM}^{mon} = 1485 \text{ см}^{-1}$, виходить $N_c \sim 3$ мономери, тобто трохи менше, ніж у водному розчині [1]. Зменшення довжини делокалізації екситону разом із уширенням J-смуги доводить наше припущення про зниження статичного безладу.

Розуміючи особливості формування J-агрегатів ТС в полімерній плівці, ми змогли оцінити вплив срібних НЧ на люмінесценцію J-агрегатів. Як і для водних розчинів, ми не змогли проаналізувати зміни кривих загасання люмінесценції J-агрегатів ТС, оскільки їх часи життя виявилися дуже короткими (меншими ніж 20 пс).

Була приготовлена серія зразків з J-агрегатами та срібними НЧ з різною кількістю полімерних шарів між ними (Рис. 2.13). Оскільки J-агрегати ТС і срібні НЧ негативно заряджені, між ними було розміщено непарну кількість поліелектролітних шарів від 1 до 15. Видно, що на мінімальних відстанях між наночастинками срібла та J-агрегатами ТС їх люмінесценція гаситься (Рис. 3.18). Збільшення полімерного шару призводить до поступового зростання інтенсивності люмінесценції J-агрегатів.

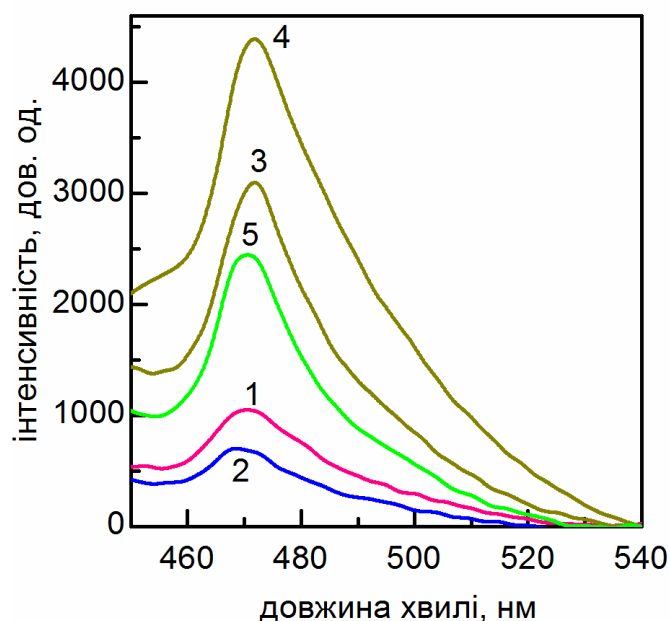


Рис. 3.18 Спектр люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 430$ нм) J-агрегатів ТС у L-b-L плівці, відокремлених від срібних НЧ про шарком з різною товщиною полімерних шарів: 1 – без НЧ, 2 – 1 шар, 3 – 5 шарів, 4 – 9 шарів, 5 – 13 шарів.

Максимальне підсилення люмінесценції J-агрегатів ($y \sim 3.8$ разів, Рис. 3.19) спостерігається при прошарку з 9 полімерних шарів ($\sim 15,5$ нм з урахуванням товщина поліелектролітного шару $\sim 1,5$ нм і товщини цитратної оболонки срібних НЧ ~ 2 нм [148-149]). При цьому спостерігається невеликий зсув максимуму смуги люмінесценції J-агрегатів ТС в червону ділянку спектра ($\lambda_{\text{люм}}^{\text{НЧ}} = 472$ нм) та поширення даної смуги ($\Delta\nu_{\text{люм}}^{\text{НЧ}} (\text{FWHM}) = 1375 \text{ см}^{-1}$) (Рис. 3.18). При аналізі смуги поглинання поглинання J-агрегатів ТС для випадку максимального підсилення їх люмінесценції (Рис. 3.20), виявлено невеликий зсув J-смуги в довгохвильову ділянку спектра ($\lambda_{\text{погл}}^{\text{НЧ}} = 466.5$ нм) і її звуження до $\Delta\nu_{\text{погл}}^{\text{НЧ}} (\text{FWHM}) = 580 \text{ см}^{-1}$. Згідно рівнянню 3.1, останнє відповідає зростанню довжини делокалізації до $N_c^{\text{MNP}} \sim 8$ мономерів, що корелює з результатами, отриманими в водному розчині.

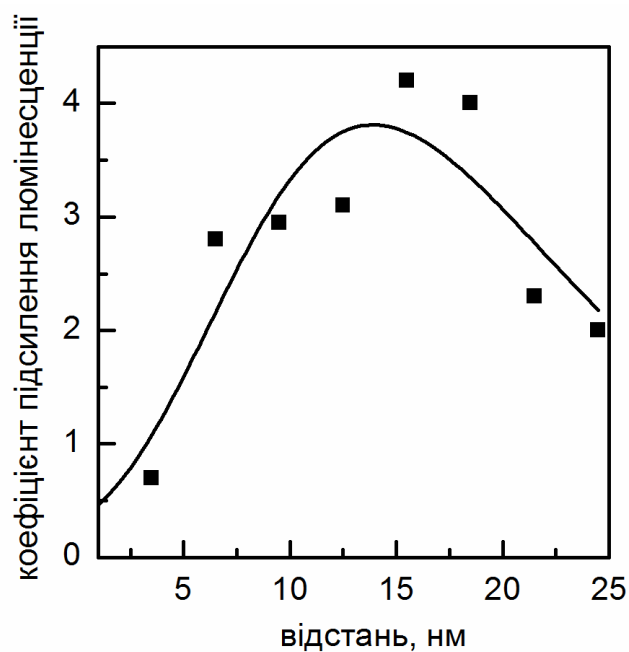


Рис. 3.19 Діаграма підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС у L-b-L плівці, в залежності від відстані до срібних НЧ.

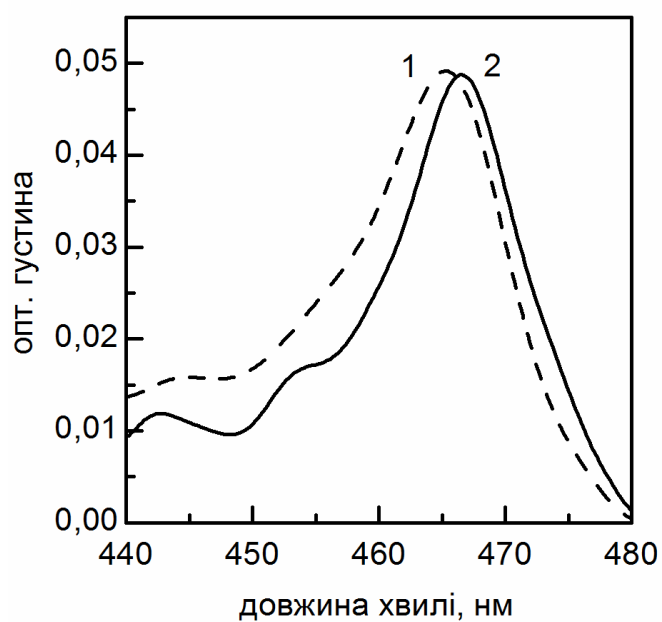


Рис. 3.20 Спектр поглинання J-агрегатів ТС у L-b-L плівці за відсутності НЧ (1) та за їх присутності (2) з товщиною прошарку у 9 полімерних шарів.

Висновки до розділу 3

Таким чином, вперше було показано можливість управління люмінесцентними характеристиками J-агрегатів ціанінових барвників за допомогою їх взаємодії з металевими наночастинками.

Для J-агрегатів ТС у водних розчинах показано дворазове підсилення люмінесценції при взаємодії зі срібними НЧ, покритими полімерною оболонкою з товщиною приблизно 16 нм. Запропоновано підхід до опису екситон-плазмонної взаємодії в отриманій системі. Показано, що при оптимальних умовах взаємодії J-агрегатів та металевих наночастинок можна очікувати 25-кратного підсилення люмінесценції J-агрегатів. Встановлено основні причини низького ступеня підсилення люмінесценції J-агрегатів у створеній системі. Показано, що збільшення контакту між J-агрегатами та НЧ, а також довжини делокалізації екситонів в J-агрегатах може привести до подальшого підсилення їх люмінесценції.

Продемонстровано вплив ППО срібних НЧ на люмінесценцію мономерів тіаціаніну (ТС-С2). Для контролю відстані між мономерами ТС-С2 і срібними НЧ були використані поліелектролітні плівки, нанесені методом пошарової збірки (L-b-L). Максимальне збільшення флуоресценції (у 4,5 рази) спостерігалось при товщині полімерного прошарку між барвником і НЧ 20 нм. Даний результат підтверджений за допомогою як стаціонарної, так і розділеної у часі люмінесцентної спектроскопії.

Дещо менше за ефективністю підсилення люмінесценції (у $\sim 3,8$ рази) спостерігалось у поліелектролітній L-b-L плівці для J-агрегатів ТС, відокремлених від срібних НЧ прошарком товщиною приблизно 15,5 нм. Дана відстань добре корелює з випадком системи J-агрегат – НЧ у водному розчині і менша у порівнянні з підсиленням люмінесценції мономерів ТС-С2.

Можна зробити висновок, що завдяки збільшенню контакту між J-агрегатами та НЧ у плівці нам вдалося у два рази покращати ефективність підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС срібними НЧ у порівнянні з водним

розчином, але через невелику довжину делокалізації екситонів для даних J-агрегатів, подальше підсилення люмінесценції навряд чи можливе.

Отримані результати були опубліковані у [1-5, 10-11].

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА НА ЕКСИТОННУ ДИНАМІКУ У J-АГРЕГАТАХ ПСЕВДОІЗОЦІАНІНУ, СФОРМОВАНИХ У ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ

4.1. Плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів PIS у полімерних плівках

Як було показано у третьому розділі дисертаційної роботи, введення J-агрегатів ТС до поліелектролітних шаруватих плівок дозволило досягти майже 4-кратного підсилення люмінесценції J-агрегатів на відстані \sim приблизно 16 нм від срібних НЧ. Запропонований теоретичний опис композитної системи «J-агрегат – НЧ» показав можливість 25-кратного підсилення люмінесценції при оптимальних умовах.

Для подальшого підсилення люмінесценції J-агрегатів при їх взаємодії з металевими наночастинками з метою досягання теоретично визначеного максимуму підсилення було вирішено використати J-агрегати зі звеликою величиною довжини делокалізації екситонів. У якості таких було використано добре відомі J-агрегати PIS, які проявляють у водних розчинах дуже вузькі спектральні смуги (Рис. 2.8), при цьому довжина делокалізації екситонів в них складає декілька десятків мономерів [73].

Оскільки максимум J-смуги для J-агрегатів PIS знаходиться на $\lambda^J = 574$ нм (Рис. 2.8б), то для підсилення їх люмінесценції було використано золоті наночастинки з максимумом плазмонного резонансу $\lambda^{Au} = 530$ нм (Рис. 2.11б).

У третьому розділі дисертації зроблено висновок, що в полімерній плівці плазмонне підсилення люмінесценції J-агрегатів ТС за присутності срібних НЧ у два рази ефективніше, ніж у водному розчині. Тому дослідження ЕПВ між J-агрегатами PIS та золотими НЧ проводилося у полімерних плівках.

При формуванні J-агрегатів PIS в поліелектролітних плівках спостерігається значна трансформація їх спектральних характеристик у

порівнянні з водним розчином: J-смука уширюється з $\Delta\nu^{\text{розч}} = 180 \text{ см}^{-1}$ до $\Delta\nu^{\text{плівка}} = 330 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 4.1.а), час загасання люмінесценції скорочується з $\tau^{\text{розч}} \sim 1,4 \text{ нс}$ до $\tau^{\text{плівка}} \sim 40 \text{ пс}$ (Рис. 4.2), а квантовий вихід люмінесценції зменшується з $\eta^{\text{розч}} \sim 0,38$ до $\eta^{\text{плівка}} \sim 0,005$ [73].

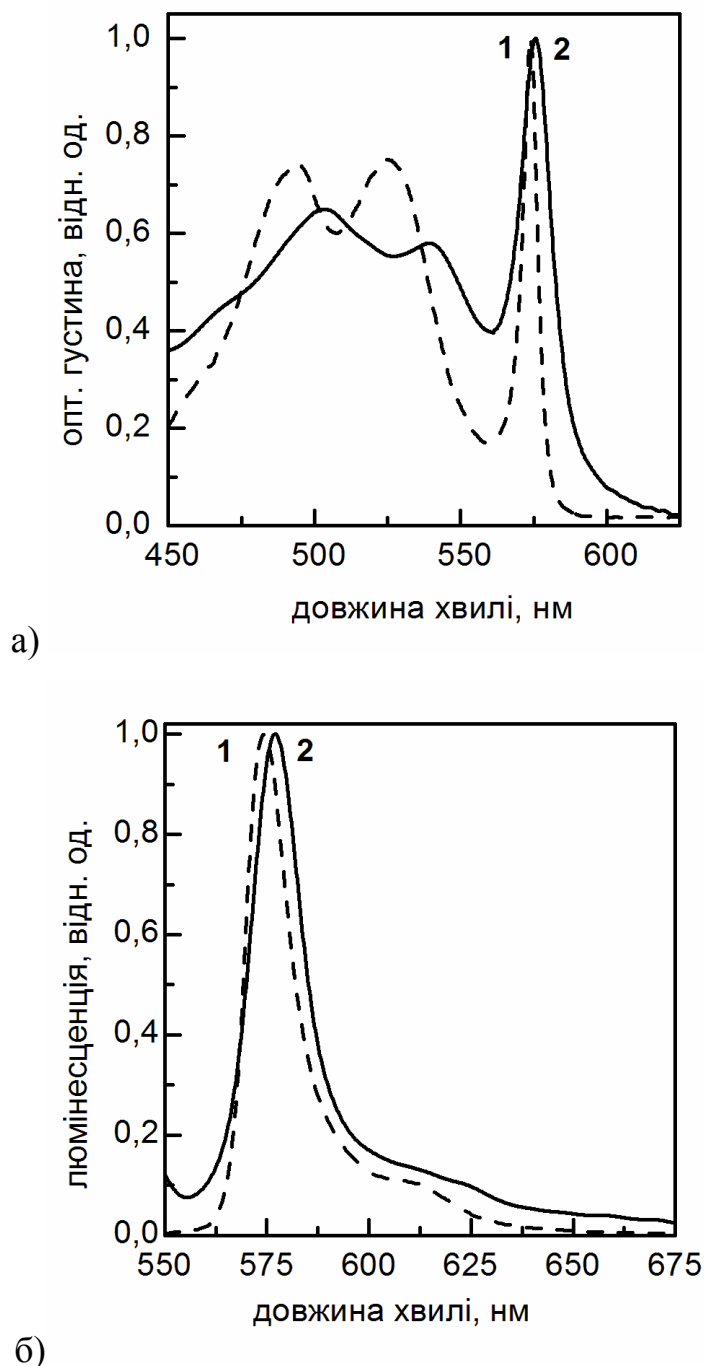


Рис. 4.1 Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б, $\lambda_{\text{збудж}} = 530 \text{ нм}$) J-агрегатів PIS у водному розчині (1) та у поліелектролітній плівці (2).

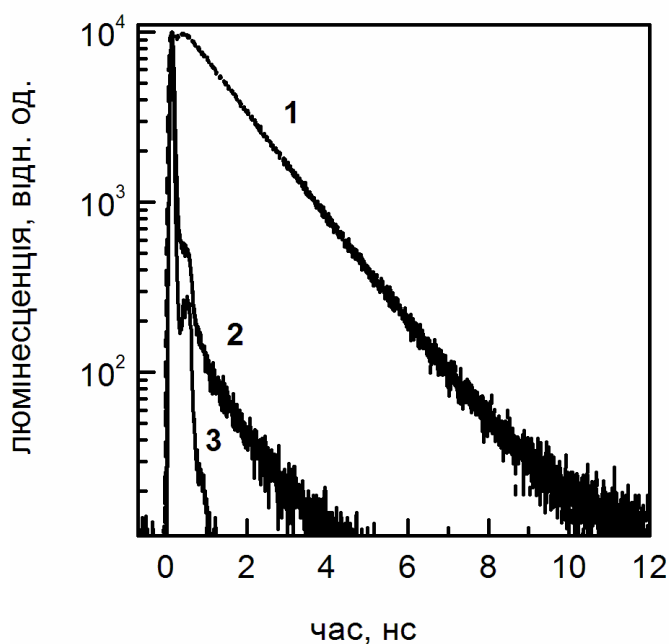


Рис. 4.2 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу J-агрегатів PIS у водному розчині (1) та у L-b-L плівці (2). 3 – IRF.

Такі спектральні зміни супроводжуються зміною структури J-агрегатів PIS: якщо у водному розчині і деяких полімерних плівках вони мають чітко виражену ниткоподібну структуру з діаметром від одиниць до десятків нанометрів і довжиною до сотень мікрон (Рис. 4.3а), то у поліелектролітній плівці люмінесцентне зображення виявляє лише плями різного розміру та форми (Рис. 4.3б). Як і у випадку J-агрегатів TC (Рис. 3.17), більш детально структуру J-агрегатів PIS у L-b-L плівках було досліджено з використанням АСМ. Сканування поверхні плівки, на якій було сформовано J-агрегати без захисного шару, виявило острівцеподібні структури шириною ~ 50 нм, довжиною ~ 100 нм і висотою ~ 4 нм (Рис. 4.4). Подібні структури було виявлено для J-агрегатів PIS, сформованих на поверхні розділу слюда/вода [156]. Відзначимо, що у даному випадку час загасання люмінесценції також був дуже короткий (~ 50 нс), а аналіз структури показав, що вона відноситься до та званої «цегляної кладки» [156]. Тому і у нашому випадку ми завбачимо подібну структуру.

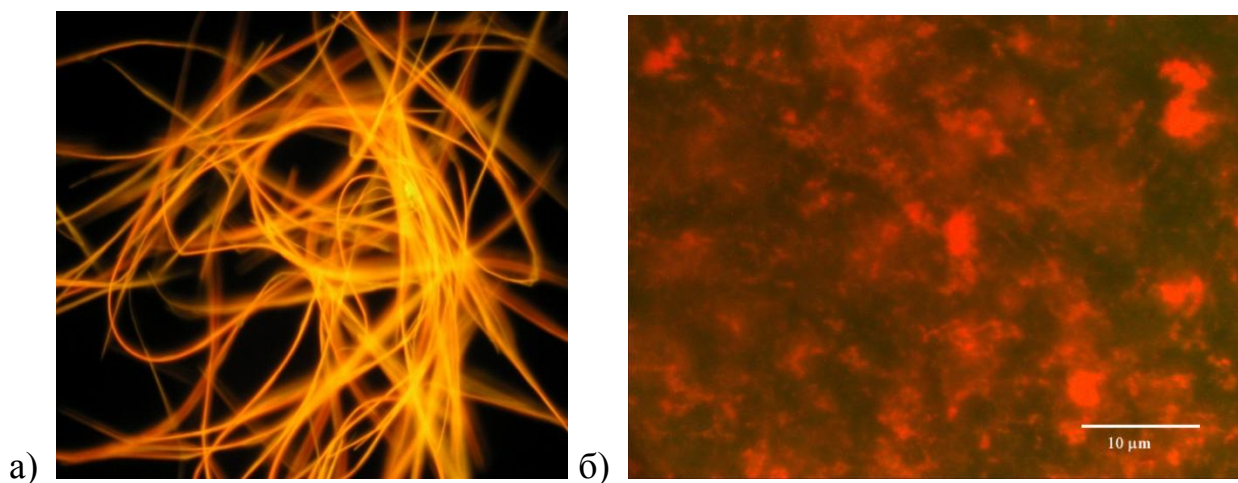


Рис. 4.3 Люмінесцентне зображення J-агрегатів РІС у розчині (а) та у плівці (б).

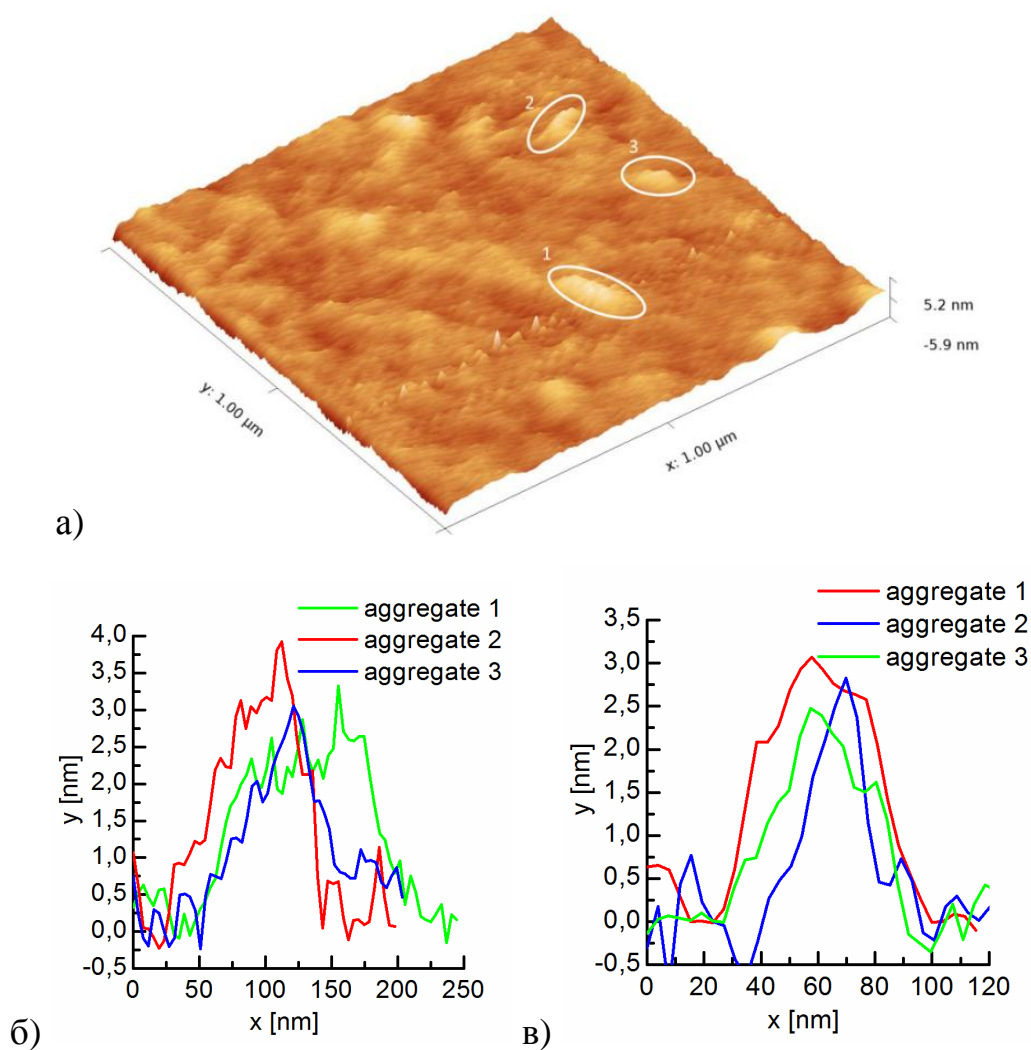
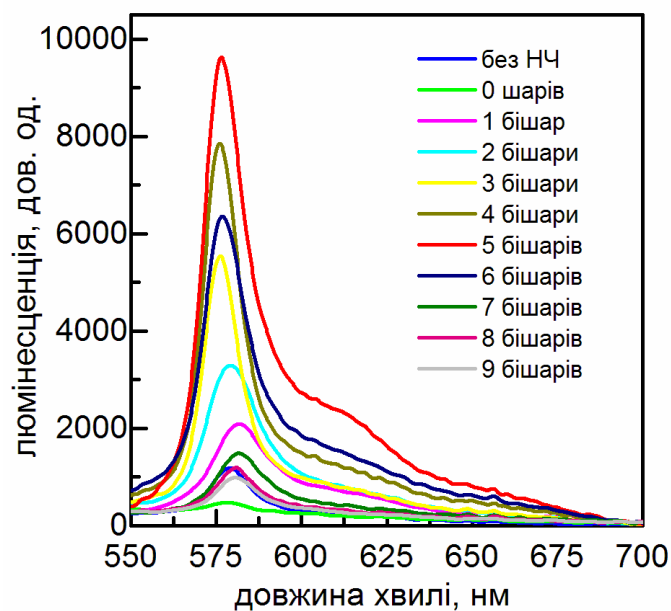
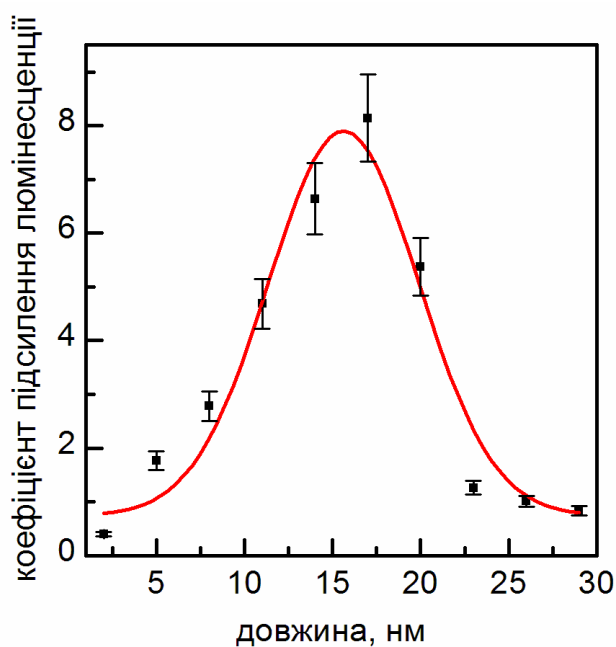


Рис. 4.4 а) 3D АСМ зображення J-агрегатів РІС у поліелектролітній плівці; профілі у довжину (б) і ширину (в) трьох J-агрегатів, виділених на (а).

Як і для J-агрегатів ТС (розділ 3.2.2) було отримано серію поліелектролітних плівок, що містили шари J-агрегатів PIS та золотих НЧ, розділених різною кількістю бішарів PDDA-PSS (Рис. 4.5).



а)



б)

Рис. 4.5 а) Спектр люмінесценції J-агрегатів PIS за присутності золотих НЧ з різною товщиною полімерного прошарку між ними та б) залежність підсилення люмінесценції J-агрегатів PIS від відстані до наночастинок золота.

Коли J-агрегати барвника PIS наносилися безпосередньо на золоті НЧ (0 шарів на Рис. 4.5а), їх люмінесценція сильно гаситься, але все ж її ще можна спостерігати. Спосіб пошарового нанесення L-b-L забезпечує більш щільну упаковку наночастинок золота і J-агрегатів [136, 157]. Проте, ми спостерігаємо залишкову люмінесценцію, що вказує на існування деякої відстані між НЧ та J-агрегатами [100]. Золоте металеве ядро було стабілізоване цитратною оболонкою при синтезі, з товщиною близько 2 нм, що може бути свого роду прошарком в даному випадку [1]. При використанні двох шарів полімеру, між J-агрегатами PIS і золотими НЧ, ми бачимо початкове зростання люмінесценції, з подальшим падінням у залежності від кількості бішарів (Рис. 4.5а). Максимальна інтенсивність люмінесценції спостерігається при товщині прошарку у п'ять полімерних бішарів. Для візуалізації зміни інтенсивності люмінесценції, ми побудували залежність підсилення люмінесценції (Рис. 4.5б), як відношення інтенсивностей люмінесценції, виміряних в максимумі смуги за присутності і за відсутності НЧ у залежності від відстані між J-агрегатами PIS і золотими НЧ. Отримані дані добре описуються контуром Гауса (Рис. 4.5б). Було виявлено максимальне восьмиразове підсилення люмінесценції J-агрегатів на відстані 16 нм від НЧ (Рис. 4.5б). Це добре узгоджується з підсиленням квантового виходу люмінесценції з $\sim 0,03$ до $\sim 0,3$. Отриманий результат набагато кращий, у порівнянні з 4-кратним підсиленням люмінесценції, що спостерігалось для J-агрегатів ТС, що взаємодіють зі срібними НЧ [1]. Цікаво, що товщина прошарку (~ 16 нм) в обох випадках однакова.

Таким чином, за рахунок використання J-агрегатів з більшою довжиною делокалізації екситонів, вдалося досягти майже 50% значення коефіцієнту підсилення люмінесценції, передбаченого теорією (Рис. 3.9). Слід відзначити, що на відміну від J-агрегатів ТС, при взаємодії з золотими НЧ J-смуга агрегатів PIS уширюється і стає меншою за інтенсивністю ($\lambda^{\text{HЧ}} = 576.5$ нм, $\Delta\nu_{\text{FWHM}}^{\text{HЧ}} = 450$ cm^{-1}) (Рис 4.6).

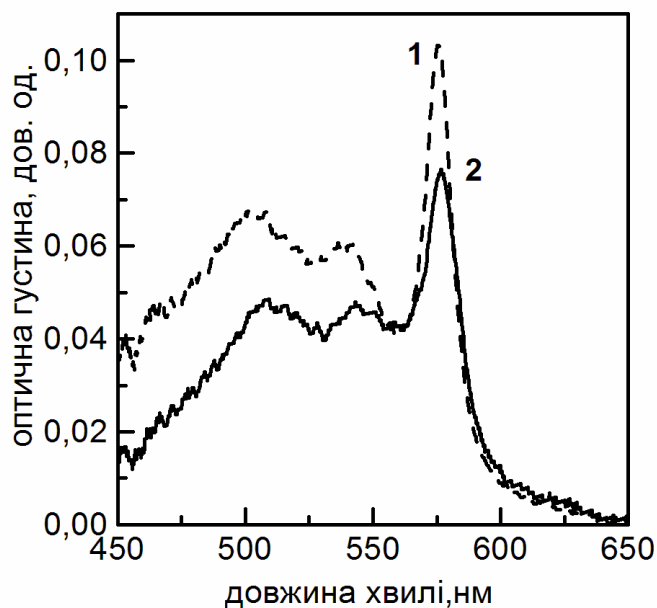


Рис 4.6 Спектри поглинання J-агрегатів PIC за відсутності наночастинок (1) і за присутності наночастинок (2) на відстані 16 нм.

Також було виявлено зростання часу загасання люмінесценції J-агрегатів у присутності наночастинок до $\tau^{\text{НЧ}} \sim 100$ пс, хоча для мономерів барвників зазвичай спостерігається скорочення часу загасання люмінесценції внаслідок взаємодії з металевими НЧ (Рис 4.7).

Ми отримали 8-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів за допомогою золотих наночастинок, що добре корелює з літературними даними (5-10-кратне плазмонне підсилення) [150, 158-159]. Тому ми почали будувати теоретичну модель системи, щоб виявити оптимальні фізичні параметри системи «НЧ-J-агрегати».

Для опису екситон-плазмонної взаємодії в композиційній системі ми використовували просту модель, яка вже успішно застосовалася до аналогічної системи [160].

Добре відомо, що PIC J-агрегати, як правило, формуються у вигляді випадково орієнтованих фрагментів молекулярних ланцюжків [132, 144, 154]. Декілька ланцюжків J-агрегатів можуть об'єднуватися та утворювати острівкові структури [144].

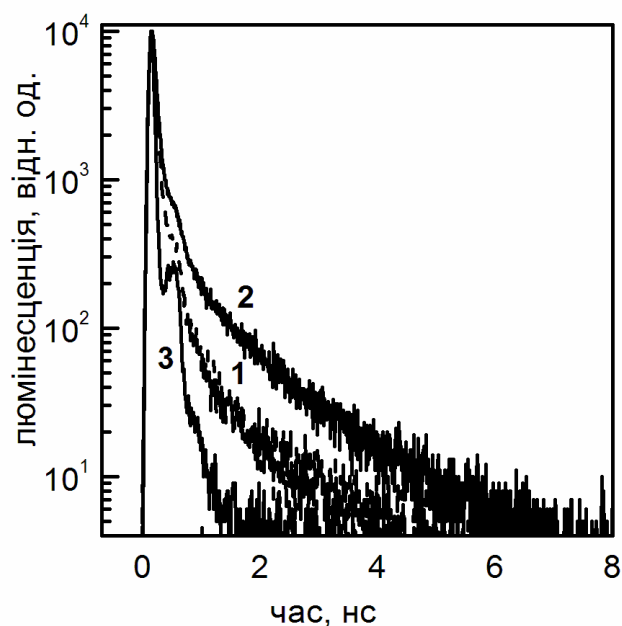


Рис 4.7 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу для J-агрегатів PSC у полімерній плівці без НЧ (1) та з золотими НЧ (2) , IRF (3).

Ми припускаємо, що досліджувана система «НЧ-J-агрегати» виглядає так, як показано на Рис. 4.8. Острівковий J-агрегат на плівці розташований поблизу золотої НЧ з радіусом R та потрапляє до електромагнітного поля, що формується цією частинкою.

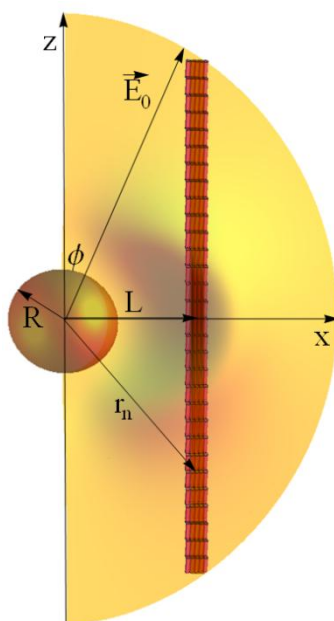


Рис 4.8. Схема досліджуваної системи. Електромагнітне поле НЧ представлена півколом. Праворуч, на відстані L , від НЧ зображено «острівець» J-агрегатів PSC.

Ефективність взаємодії молекул барвника з НЧ залежить від форми і орієнтації «острівця», відстані між ним та НЧ, ступені когерентності та напрямку індукованих диполів.

Люмінесценція J-агрегатів поблизу наночастинок золота збуджується світловою хвилею, що падає, з електричним полем $E(t)$. Локальне поле $\vec{E}_J(r_n)$, створене зовнішнім полем і індукованим полем НЧ в точці nS_l , де S_l - довжина мономера, що входить до складу «острівця» J-агрегатів:

$$\vec{E}_J(n) = \vec{E}_0 + \mu_{NP} \frac{3\vec{n}(\vec{e} \cdot \vec{n}) - \vec{e}}{T_1 r_n^3} B + B^*, \quad (4.1)$$

де μ_{NP} - індукований диполь НЧ, B - бозонна мода плазмону, \vec{e} - напрямок поляризації зовнішнього поля, $r_n = \sqrt{L^2 + (nS_l)^2}$ - відстань від центру НЧ до n-го мономера і \vec{n} - його напрямок, а L - найкоротша відстань від центру НЧ до центру J-агрегату. $T_1 = 3T_0 / (2T_0 + T_J)$, T_J , T_0 - діелектричні сприйнятливості середовища і молекули барвників відповідно [161]. Локальне поле E_{NP} , що діє на НЧ, є сумою зовнішнього поля E_0 і полів збуджених екситонних дипольних переходів мономерів, що утворюють ланцюжок J-агрегатів.

Для опису взаємодії J-агрегату з електромагнітним полем, ми використовуємо дворівневу модель екситонного переходу. Поляризація екситонного переходу мономера – $\vec{P}_n = \vec{d}(\rho_n + \rho_n^*)$, де $\vec{d} = (d \cos \phi, d \sin \phi)$, тут ϕ - кут між поляризацією зовнішнього поля та віссю Z , \vec{d}, ρ_n - дипольний момент і позадіагональна частина матриці щільності дворівневої системи, відповідно. Таким чином, локальне поле $\vec{E}_{NP} = (E_x^{NP}, E_z^{NP})$, що діє на НЧ є сумою зовнішнього поля і поля, що випромінюється диполями мономерів, що утворюють J-агрегатні «острівці»:

$$E_x^{NP} = E_0 \sin \phi + n_t \sum_{n=-\infty}^{\infty} P_n \frac{3 L \cos \phi + n S_l \sin \phi}{T_2 r_n^5} \frac{L - r_n^2 \sin \phi}{}, \quad (4.2)$$

$$E_z^{NP} = E_0 \cos \phi + n_t \sum_{n=-\infty}^{\infty} P_n \frac{3 L \cos \phi + n S_l \sin \phi}{T_2 r_n^5} \frac{n S_l - r_n^2 \cos \phi}{}, \quad (4.3)$$

де $T_2 = 3 / (2T_0 + T_J)$ і n_t – це кількість молекулярних ланцюжків в «острівці». З літератури [144] можна припустити, що ширина «острівця» набагато менше, ніж відстань L при максимальному підсиленні люмінесценції.

Для пошуку диполю μ_{NP} ми використовували результати робіт [49-50]. В дипольному наближенні ми отримуємо

$$\mu_{NP} \approx \left(\frac{4R^3 \pi^3 \varepsilon_h \hbar \omega_{NP}}{9\sqrt{3}} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

де ω_{NP} частота плазмону НЧ, що залежить від її розміру та форми.

Оцінимо середню енергію НЧ $U_{NP} = - \vec{\mu}_{NP} \cdot \vec{E}_{NP}$ в локальному полі \vec{E}_{NP}

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{NP} \cdot \vec{E}_{NP} &= \mu_{NP} E_0 + n_t \mu_{NP} d(\rho_0 + \rho_0^*) \left\langle \sum_{n=-J}^{n=J} f_n \right\rangle \\ &= \mu_{NP} E_0 + n_t \frac{2J \mu_{NP} d(\rho_0 + \rho_0^*)}{L^2 \sqrt{L^2 + J^2 S_l^2}} \end{aligned} \quad (4.5)$$

де кутові дужки означають усереднення по куту ϕ і

$$f_n = \frac{3 n^2 S_l^2 - L^2 \cos(2\phi) - 6n S_l L \sin(2\phi) + n^2 S_l^2 + L^2}{T_2 L^2 + n^2 S_l^2} \quad (4.6)$$

$2Jn_i$ - це ефективна кількість молекул барвника, що бере участь у плазмон-поляритонній взаємодії в одній елементарній системі. Для $JS_i \gg L$ енергія U_{NP} залежить від відстані, як L^{-2} і, як L^{-3} .

Ми припускаємо величину μ_{NP} з використанням експериментальних даних цієї роботи. Для отримання таких даних ми апроксимуємо форму сприйнятливості НЧ ε_{NP} таким чином, щоб вона відповідала спектру поглинання на Рис. 4.9.

При порівнянні з експериментальними результатами (2.11б) ми знаходимо, що в напівкласичному та наближенню у повільній амплітуді до динаміки бозонної моди b визначається рівнянням

$$\partial_t b + (i\omega_{NP} - i\omega + \gamma_{NP})b = i \frac{(\vec{\mu}_{NP} \vec{F}_{NP})}{\hbar}, \quad (4.7)$$

де постійні $\hbar\omega_{NP} = 2.353 \text{ еВ}$ і $\hbar\gamma_{NP} = 0.23 \text{ еВ}$ найкращим чином корелюють з експериментальними даними, зображеними на Рис.4.9.

Ми використовували квазімонохроматичне уявлення функцій:

$$\begin{aligned} \vec{E}_0 &= \vec{F}_0 \exp(-i\omega t) + c.c., & \vec{E}_j &= \vec{F}_j \exp(-i\omega t) + c.c. \\ \rho_n &= \zeta_n \exp(-i\omega t) + c.c., & B &= b \exp(-i\omega t) + c.c \end{aligned} \quad (4.8)$$

Використовуючи експериментальне значення радіуса НЧ $R = 8,5 \text{ нм}$, отримуємо з рівняння (4.4) $\mu_{NP} = 2.424 \times 10^{-15} \text{ SGSE}$. Спектр поглинання, який відповідає цим параметрам, показаний на Рис 4.9 (крива 1).

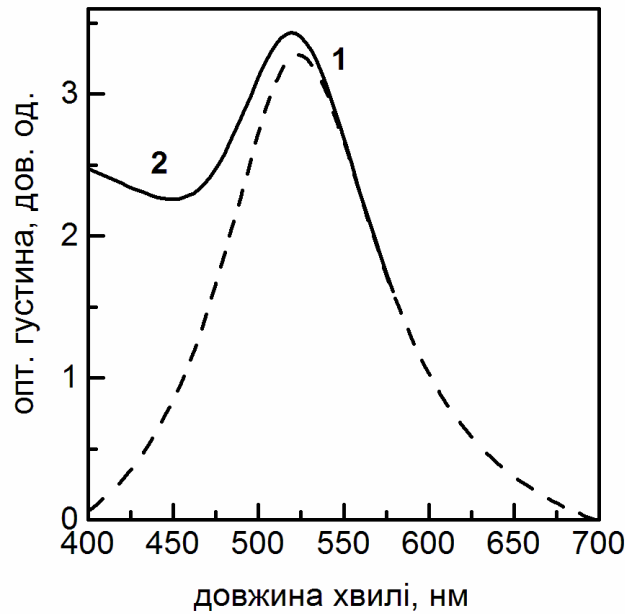


Рис 4.9 Моделювання спектра поглинання золотих НЧ. Залежність $\text{Im } \varepsilon_{NP}(\lambda) / (4\pi R^3 \lambda)$ від λ зображена (1). Лінія (2) показує правильну форму $\varepsilon_{NP}(\lambda)$.

Різниця між теоретичним спектром поглинання, що описується Лоренціаном, і експериментальним спектром значно зростає при переході від центру лінії поглинання на більш короткі довжини хвиль. Апроксимуємо цю різницю, додавши додатковий член до ε_{NP} . Результуюча сприйнятливість показана на Рис 4.9 (крива 2).

Нехтуючи зміною населення рівнів $\rho_3 = \text{const}$. Тоді, застосовуючи перетворення Фур'є до рівнянь Блоха для дворівневого екситонного переходу отримуємо

$$\partial_t \zeta_n + (i\omega_J - i\omega + \gamma_J) \zeta_n = i \frac{\vec{d}_0 \cdot \vec{F}_J}{\hbar} \rho_0, \quad (4.9)$$

де γ_J константа релаксації, що включає і однорідні і неоднорідні розширення. З експериментально отриманої спектральної залежності інтенсивності люмінесценції (Рис 4.3) отримуємо параметри екситонного переходу:

$$\hbar\omega_J = 2.150 \text{ еВ } (\lambda_J = 576.6 \text{ нм}), \gamma_J = 8.3 \times 10^{11} \text{ Гц.}$$

Значення дипольного моменту екситонного переходу визначаємо як $d\sqrt{N_c} = 8.9 \times 10^{-18} \text{ SGSE}$, де N_c – довжина когерентності екситона, диполь-дипольна взаємодія якого призводить до зсуву енергії $\Delta U = -0,2 \text{ еВ}$ [152]. З рівнянь (4.7) і (4.9) отримуємо

$$b = \frac{\mu_{NP} F_0 + \mu_0 f_n \cdot \zeta_n}{\hbar\Omega_{NP}}, \quad (4.10)$$

$$\zeta_n = \frac{\rho_0 F_0 A_J}{\hbar\mu_0} \frac{1 + f_n A_{NP} + \rho_0 A_J A_{NP} [f_n \cdot 1 \cdot f_n - f_n \cdot f_n]}{1 - \rho_0 A_J A_{NP} (f_n \cdot f_n)}, \quad (4.11)$$

$$\text{де } \Omega_{NP} = \omega_{NP} - \omega - i\gamma_{NP}, \quad \Omega_J = \omega_J - \omega - i\gamma_{NP},$$

$$A_{NP} = \frac{\mu_{NP}^2}{\hbar\tau_0\Omega_{NP}}, \quad A_J = \frac{\mu_J^2}{\hbar\Omega_J}.$$

В рівняннях (4.10) і (4.11) визначаємо для будь-яких f_n та g_n :

$$f_n \cdot g_n = n_t \sum_{n=-N_1}^{n=N_2} f_n g_n. \quad (4.12)$$

Там, де підсумовування ведеться за всіма мономерами в «острівцеві» або пакета J-агрегатів з точки $n = 0$, що відповідає найбільш близької відстані до НЧ,

від кінців «острівця». $N_J = 2L / S_l$ – це ефективна кількість диполів мономерів в ланцюжці молекулярного J-агрегата, чії поля діють на НЧ. «Острівці» J-агрегатів розташовані випадковим чином у площині [144, 154]. В загальному випадку J-агрегатний «острівець» складається з безлічі ланцюжків молекул. Тому N_J повинно змінити на $N_J n_t$. Максимум інтенсивності люмінесценції досягається експериментально для $L = 24$ нм (рис 4.5, з урахуванням $R = 8,5$ нм). Як правило, кількість мономерів в молекулярному ланцюжцеві J-агрегату велика. Ефективна кількість мономерів, що взаємодіють з локальним полем НЧ – $2n_t(R + h) / S_l$, де $S_l \sim 1,4$ нм – поздовжній розмір мономера РІС. Отримуємо $N_J \approx 16n_t$, за умови, що диполі всіх мономерів орієнтовані уздовж поляризації зовнішнього поля і когерентно збуджені. Поперечний розмір мономера РІС становить близько 0,6 нм і повний поперечний розмір J-агрегатного «острівця» менший, ніж L . Таким чином, з точністю $O\left(\frac{S_l}{2L}, \frac{S_l^2}{L^2}\right)$ можна змінити підсумовування в рівнянні. (4.12) інтеграцією наступним чином:

$$f_n \cdot g_n \rightarrow f \cdot g = \frac{n_t}{S_l} \int_{-\infty}^{\infty} f(z) g(z) dz. \quad (4.13)$$

Таким чином, отримуємо:

$$1 \cdot f = n_t \frac{2 \sin(\phi)^2}{T_1 S_l L^2}, \quad (4.14)$$

$$f \cdot f = n_t \frac{3\pi}{128 T_1^2 S_l L^5} (22 - 16 \cos(2\phi) + 3 \cos(4\phi)). \quad (4.15)$$

Середня поляризація системи $P = \sum_m \left(\sum_n \zeta_n \ell^{ikq_n} + b \right) \ell^{ikQ_m}$, тут q_n і Q_m відстані від m -й НЧ і n -го мономера до центру зразка і елементарної складової системи.

Для $kq_n, kQ_n \ll 1$ ми отримуємо $P \approx N_0 \left(\sum_n \zeta_n + b \right)$, де N_0 – кількість елементарних систем, показаних на Рис 4.8. Як правило, «острівці» J-агрегатів орієнтовані в площині випадковим чином. Тому, якщо поляризація поля лежить в площині зразка, інтенсивність люмінесценції повинна бути усереднена по кутах

$$\zeta_n \rightarrow \zeta_n^a = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \zeta_n \phi d\phi \quad (4.16)$$

Усереднення призводить до приблизно дворазового зменшення інтенсивності люмінесценції.

Залежність інтенсивності люмінесценції $FI = |\gamma_J P_a / dF_0|^2$ від довжини хвилі і відстані між ланцюжком і центром сферичної НЧ показана на Рис 4.10. Положення максимуму FI залежить від різних параметрів, у тому числі N_J . Використовуючи теорію, описану вище, і з урахуванням експериментальних значень максимального положення і 8-кратним збільшенням люмінесценції в порівнянні з випадком відсутності НЧ, ми виявили, що ефективна N_J становить близько 40. Так як довжина когерентності екситона в J-агрегатах РІС, утворених в L-b-L плівках змінюється від $N_c = 15$ до 8, плазмон ефективно взаємодіє з екситонами 2-5 молекулярних ланцюжків J-агрегата.

І максимум інтенсивності люмінесценції, і її положення залежать від розміру НЧ (Рис 4.11). Збільшення діаметра НЧ призводить до зростання люмінесценції J-агрегатів і зсуву максимуму на більшій відстані між НЧ і J-агрегатами. Таким чином, такий ефект може бути використаний для подальшого вдосконалення такої системи і досягнення найвищої інтенсивності люмінесценції.

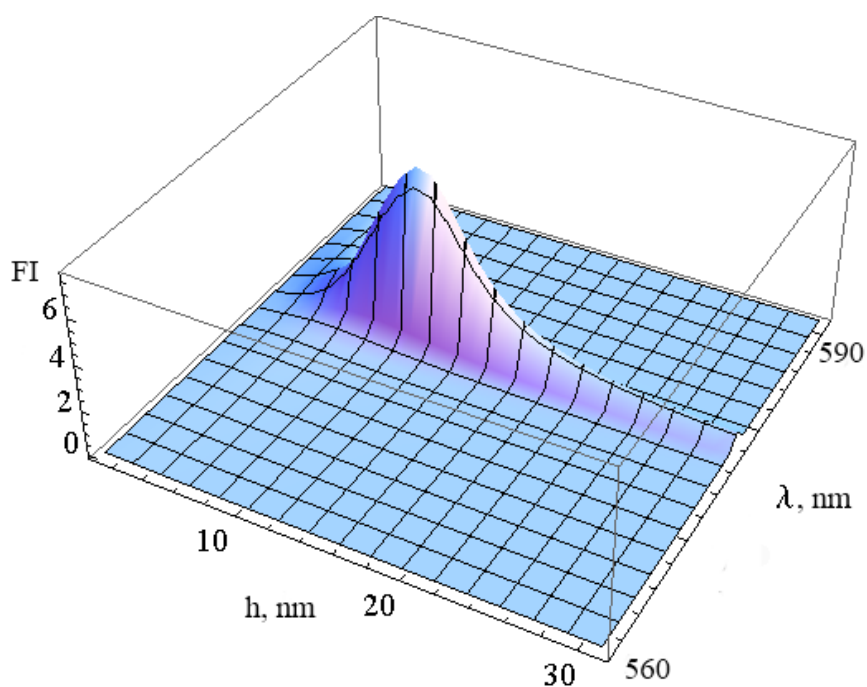


Рис 4.10 Залежність відносної інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі і відстані між J-агрегатом і НЧ.

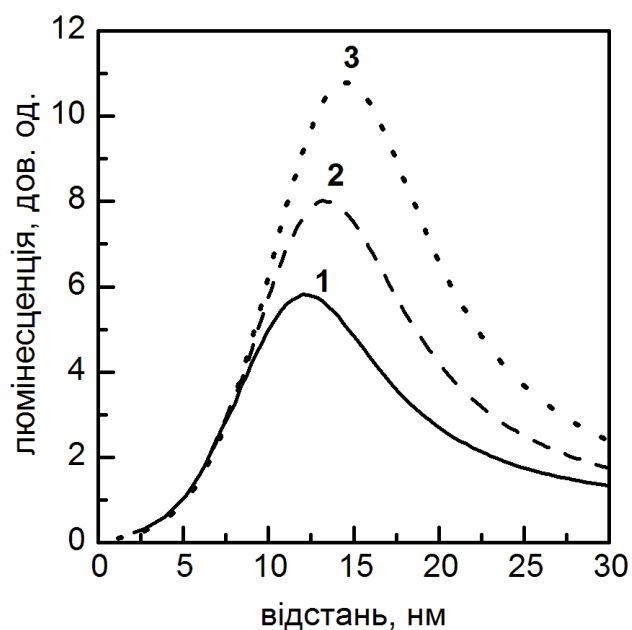


Рис 4.11. Залежність відносної інтенсивності люмінесценції $F(\omega_J)$ від відстані між J-агрегатами і НЧ для різних радіусів НЧ: $R = 7,5$ нм (1 лінія), $8,5$ нм (2 пунктирна лінія) і $9,5$ нм (3 пунктирна лінія). $\lambda = 576,8$ нм.

Делокалізація екситонів J-агрегатів є одною з найбільш важливих особливостей [73]. Делокалізація пов'язана з переносом енергії вздовж молекулярного ланцюжка. Це представляє особливий інтерес для вивчення впливу делокалізації екситонів на спектральні характеристики системи «J-агрегат-наночастинки». Використовуючи отримані в цьому розділі вирази ми могли б передбачити зміну залежності інтенсивності люмінесценції, якщо змінюється число когерентно пов'язаних мономерів N_C . На Рис 4.12 показано залежність інтенсивності люмінесценції від відстані до НЧ для різної кількості мономерів N_J в J-агрегаті, що взаємодіють з НЧ, розташованій на тій же відстані від «острівця» J-агрегата.

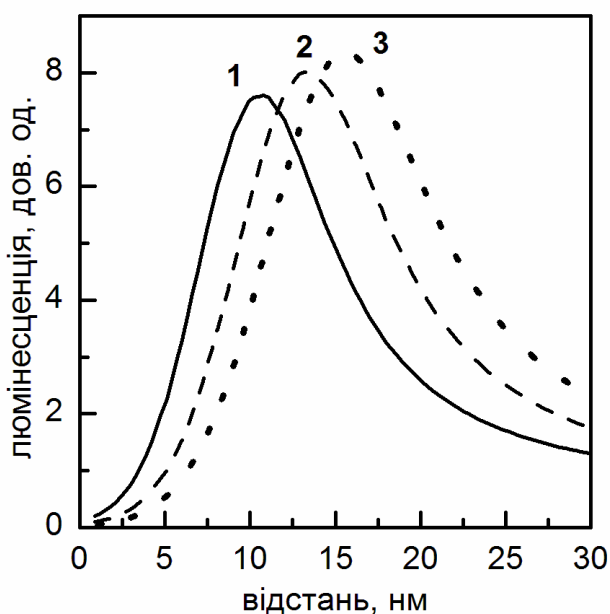


Рис 4.12. Залежність відносної інтенсивності люмінесценції від відстані між J-агрегатами і НЧ для різного числа мономерів N_J , що взаємодіють з НЧ: $N_J = 30$ (1), 40 (2) і 50 (3). $\lambda = 576,8$ нм.

Чисельний аналіз отриманих в цьому розділі результатів і їх порівняння з експериментальними даними показують, що положення максимуму люмінесценції і форма спектру строго визначається дипольним моментом НЧ. Таким чином, було виявлено, що теорія найкращим чином відповідає

експериментальним даним для $\mu_{NP} = 2.41 \times 10^{-15}$ SGSE, що практично співпадає з розрахованим вище. Зріст когерентності екситона в J-агрегатах призводить до зсуву смуги люмінесценції в залежності від великих відстаней між J-агрегатами та НЧ і до незначного зростання інтенсивності люмінесценції. Таким чином, проста модель, що представлена тут, дає достатньо точні результати для деяких параметрів. Варто зазначити, що в області малих відстаней (≤ 10 нм) і великих довжинах хвиль ($\lambda \geq 590$ нм) розбіжність між теорією і експериментом збільшується.

4.2. Автолокалізація екситонів J-агрегатів PIC

4.2.1. Екситон-фононна взаємодія для J-агрегатів PIC у водних розчинах. Для «класичних» J-агрегатів псевдоізоціаніну (PIC) численні експериментальні і теоретичні факти вказують на неможливість автолокалізації екситонів в них [73]. Дійсно, якщо звернути увагу на спектральні властивості J-агрегатів PIC (Рис. 4.1), то можна побачити, що J-агрегати PIC мають дуже вузьку екситонну смугу (J-смугу, $\Delta\nu_{FWHM} = 190$ см⁻¹), що вказує на малий статичний безлад.

Крім того, з аналізу ПЕМ [144, 162] та люмінесцентних зображень (Рис. 4.3а), а також особливостей дифузії екситонів можна зробити висновок щодо одновірності екситонної міграції у даних J-агрегатах, а значить автолокалізація у них має перебігати безбар'єрним шляхом [79]. Більш того, згідно теорії всі екситони будуть автолокалізовані, незважаючи на величину екситон-фононної взаємодії, але при малому значенні останньої спектральна позиція люмінесценції автолокалізованих екситонів буде мало відрізнятися від «вільних» екситонів [79, 163].

Ми розрахували величину екситон-фононної взаємодії в J-агрегатах PIC за стандартною процедурою Урбаху-Мартінсена [163]:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_0 - E}{kT}\right), \quad (4.17)$$

де $\alpha(E)$ – коефіцієнт поглинання; α_0 і E_0 – координати перетину прямих ліній, які є апроксимацією довгохвильових країв смуги поглинання (урбаховських «хвостів») в напівлогарифмічній шкалі при різних температурах; σ – нахил урбаховського «хвосту».

У свою чергу, σ залежить від температури згідно:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{ph}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_{ph}}{2kT}\right), \quad (4.18)$$

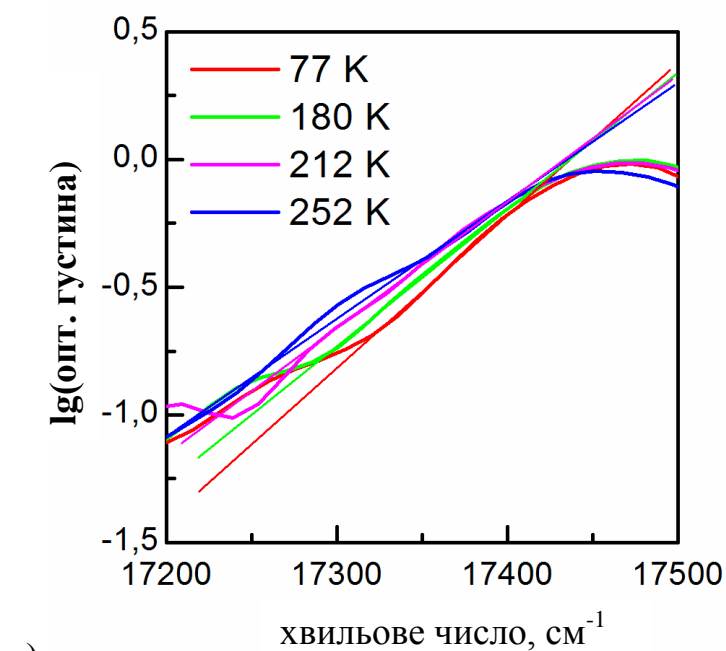
де $\hbar\omega_{ph}$ – енергія фононної моди, що взаємодіє з екситоном, σ_0 – граничне значення σ при високій температурі. σ_0 може бути отримано шляхом апроксимації точок, що відповідають значенням σ при різних температурах.

Величина g пов'язана з σ_0 через простий вираз:

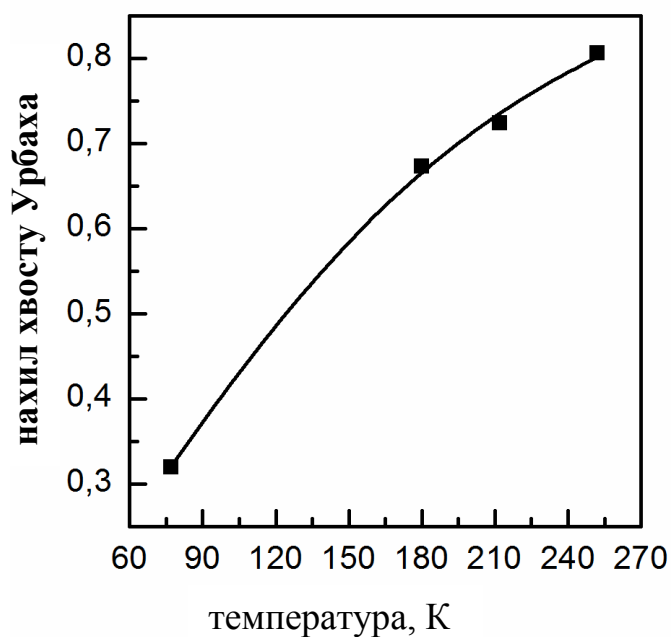
$$g = \frac{s}{\sigma_0}, \quad (4.19)$$

де s – безрозмірний параметр, так званий індекс крутизни, який залежить тільки від розмірності і геометричних параметрів кристалічної решітки. Для $3D$ кубічних ґраток $s = 1,5$; для $2D$ квадратних ґрат $s = 1,24$; для $1D$ ланцюжків s залежить від температури як $T^{1/3}$ [163].

На Рис. 4.13 показано експериментальні дані з визначення величини екситон-фононної взаємодії за рівняннями (4.17) – (4.19).



а)



б)

Рис. 4.13 а) Температурна залежність нахилу «хвосту» Урбаха для J-агрегатів РІС; б) температурна залежність параметру σ (точки) та її апроксимація згідно рівняння (4.18).

Таким чином, для J-агрегатів РІС у водному розчині було отримано наступні параметри: $\sigma_0 = 1.1$ і $\hbar\omega = 350 \text{ см}^{-1}$. З урахуванням одновимірності екситонів в J-агрегатах РІС у водних розчинах індекс крутизни $s = 0.875$ (при

кімнатній температурі). Звідси величина екситон-фононної взаємодії $g \sim 0.8$. Таким чином, як і можна було очікувати екситон-фононна взаємодія для J-агрегатів PIS у водних розчинах слабка і автолокалізація екситонів не впливає на екситонну динаміку у цих агрегатах.

4.2.2. Автолокалізація екситонів J-агрегатів PIS у полімерних плівках. З іншого боку експерименти з формування J-агрегатів PIS у полімерних плівках показали, що їх спектральні властивості значно змінюються (Рис. 4.1). В такому разі є дуже цікавим визначити чи не посилюється при цьому екситон-фононна взаємодія і чи можна спостерігати автолокалізацію екситонів у J-агрегатах PIS.

Для J-агрегатів амфіфільного аналога псевдоізоціаніну *amphi*-PIS відомо, що низький квантовий вихід їх люмінесценції пов'язаний з автолокалізацією екситонів внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії g [87-88,164]. Причому, при низькій температурі в спектрі люмінесценції J-агрегатів *amphi*-PIS також з'являється широка довгохвильова смуга, що має більший час загасання люмінесценції у порівнянні з вузькою резонансною смугою люмінесценції [86-88,164]. Таким чином, можна припустити, що на спектральні властивості J-агрегатів PIS, сформованих у поліелектролітних плівках, також впливає процес автолокалізації екситонів.

Були отримані L-b-L плівки з 10 шарами PIS, оскільки зростання числа шарів полімерної плівки призводить до підвищення інтенсивності люмінесцентного зображення і більш рівномірного заповнення поля зору. Слід зазначити, що зазвичай при формуванні J-агрегатів у полімерних плівках, статичний безлад в них значно зростає [147]. Це пов'язано із викривленням структури J-агрегатів, а іноді і її трансформацією. Зростання статичного безладу призводить до зміни спектральних характеристик агрегатів.

Дійсно, при формуванні J-агрегатів PIS в полімерній плівці, їх структура змінюється на двовимірну острівкову (Рис. 4.4). Внаслідок цього мала змінитися величина екситон-фононної взаємодії (Рис. 4.14).

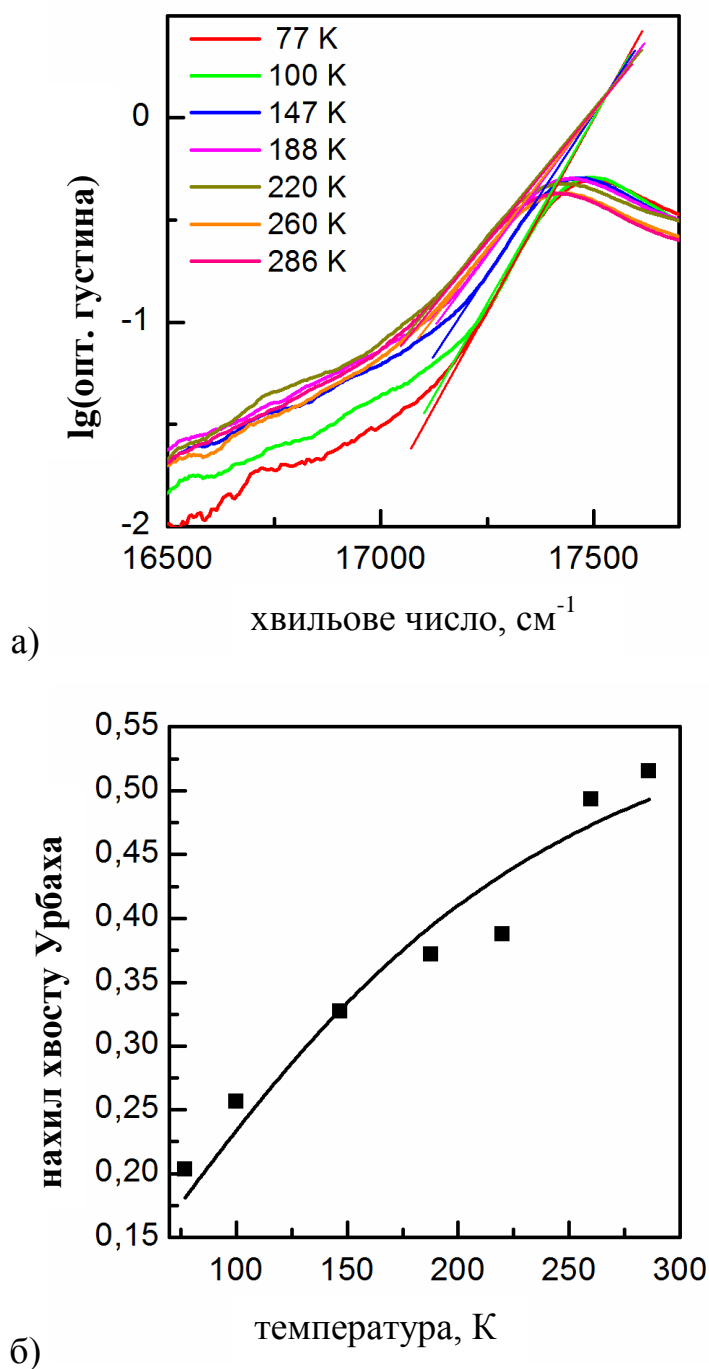


Рис. 4.14 а) Температурна залежність нахилу «хвосту» Урбаха для J-агрегатів РІС у полімерній плівці; б) температурна залежність параметру σ (точки) та її апроксимація згідно рівняння (4.18).

Аналіз форми J-смуги в полімерній плівці при різних температурах з використанням рівнянь (4.17) – (4.19) виявив збільшення екситон-фононної взаємодії (Рис. 4.14): $\sigma_0^{\text{плівка}} = 0.63$ і $\hbar\omega^{\text{плівка}} = 375 \text{ см}^{-1}$. Відмітимо, що спостерігається не тільки зменшення параметру σ_0 але й суттєве зменшення

фононної частоти, з якою взаємодіє екситон. Припускаючи двовимірну модель J-агрегатів PIS у полімерній плівці, тобто $s = 1,24$, отримуємо величину екситон-фононної взаємодії $g \sim 1.97$, тобто набагато більша за критичне значення величини екситон-фононної взаємодії $g_{кр} = 1$, вище якого має відбуватися автолокалізація екситонів. Таким чином, можна зробити висновок про те, що при формуванні у поліелектролітних плівках J-агрегатів PIS у них відбувається автолокалізація екситонів за бар'єрним механізмом, при якому енергетичні стани вільних і автолокалізованих екситонів розділені бар'єром автолокалізації і проявляються у вигляді двох відокремлених смуг люмінесценції [165, 166].

Дійсно, при зниженні температури зразку до температури рідкого азоту спостерігається поява широкої довгохвильової смуги світіння ($\lambda_{\text{макс}} = 615 \text{ нм}$), яка відокремлена від смуги світіння вільних екситонів бар'єром автолокалізації (Рис. 4.15).

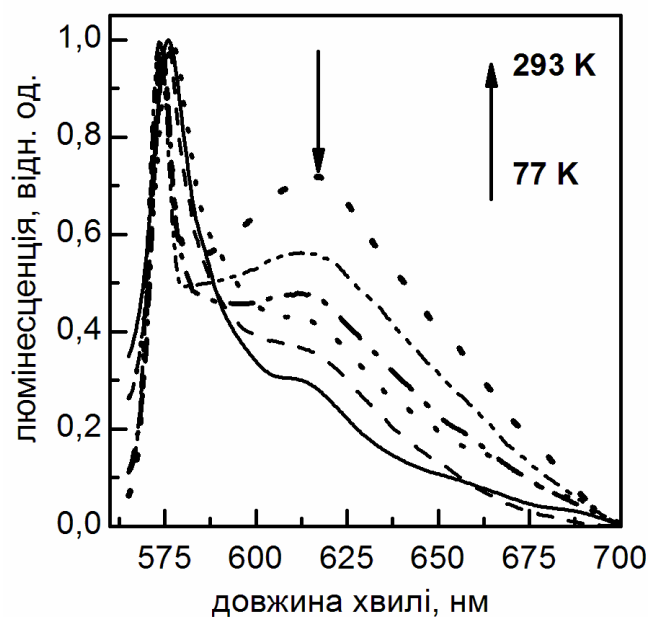


Рис. 4.15. Спектри люмінесценції J-агрегатів PIS у полімерні плівці при різних температурах.

При кімнатній температурі інтенсивність смуги люмінесценції автолокалізованих екситонів значно зменшується (Рис. 4.15) і вона перетинається з плечем смуги люмінесценції вільних екситонів ($\lambda_{\text{макс}} = 575 \text{ нм}$). Незважаючи на

те, що при зростанні температури смуга люмінесценції автолокалізованих екситонів зникає, це не означає, що при кімнатних температурах автолокалізація екситонів припиняється, а лише вказує на безвипромінювальну релаксацію автолокалізованих станів.

Було отримано криві загасання люмінесценції J-агрегатів при різних температурах (Рис. 4.16). Аналіз кривих загасання люмінесценції показав, що нова смуга має більш тривалий час загасання люмінесценції $\tau_{\text{сер}}^{\text{нова}} \sim 260$ пс у порівнянні з часом загасання люмінесценції резонансної смуги $\tau_{\text{сер}}^{\text{рез}} \sim 70$ пс (Рис. 4.16). Це пов'язано з втрачанням енергії на деформацію ґратки при русі екситону. При кімнатній температурі час загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів лише дещо більший за час загасання люмінесценції вільних екситонів (Рис. 4.16б). Це вказує на гальмування процесу автолокалізації екситонів.

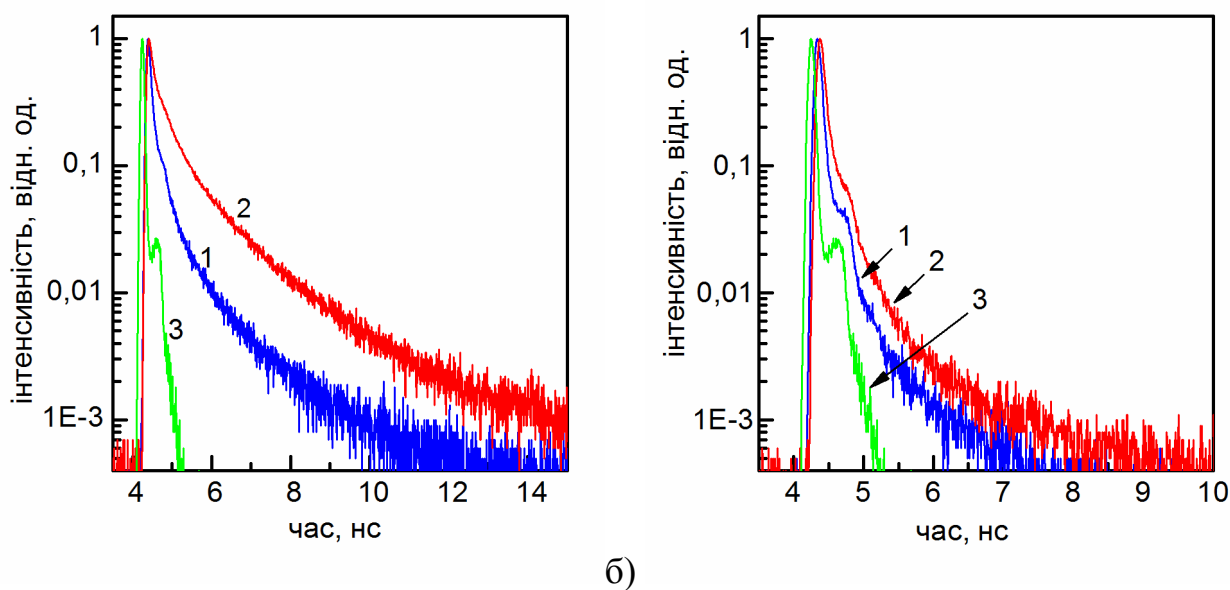


Рис. 4.16. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу J-агрегатів PIC у полімерній плівці, отримані у різних точках реєстрації і при різних температурах: а) $T = 115$ К і б) $T = 295$ К: 1 – $\lambda_{\text{реєстр}} = 580$ нм, 2 – $\lambda_{\text{реєстр}} = 630$ нм, 3 – IRF.

Ще одним з способів розрахунку величини екситон-фононної взаємодії (g) є аналіз серії кривих загасань люмінесценції. Для цього були отримані спектри випромінювання з часовим дозволом (TRES). Таким чином була побудована тривимірна модель (Рис. 4.17). Аналізуючи модель, можна виділити спектри люмінесценції, як «вільних» екситонів (Рис. 4.17а) так і автолокалізованих (Рис. 4.17б).

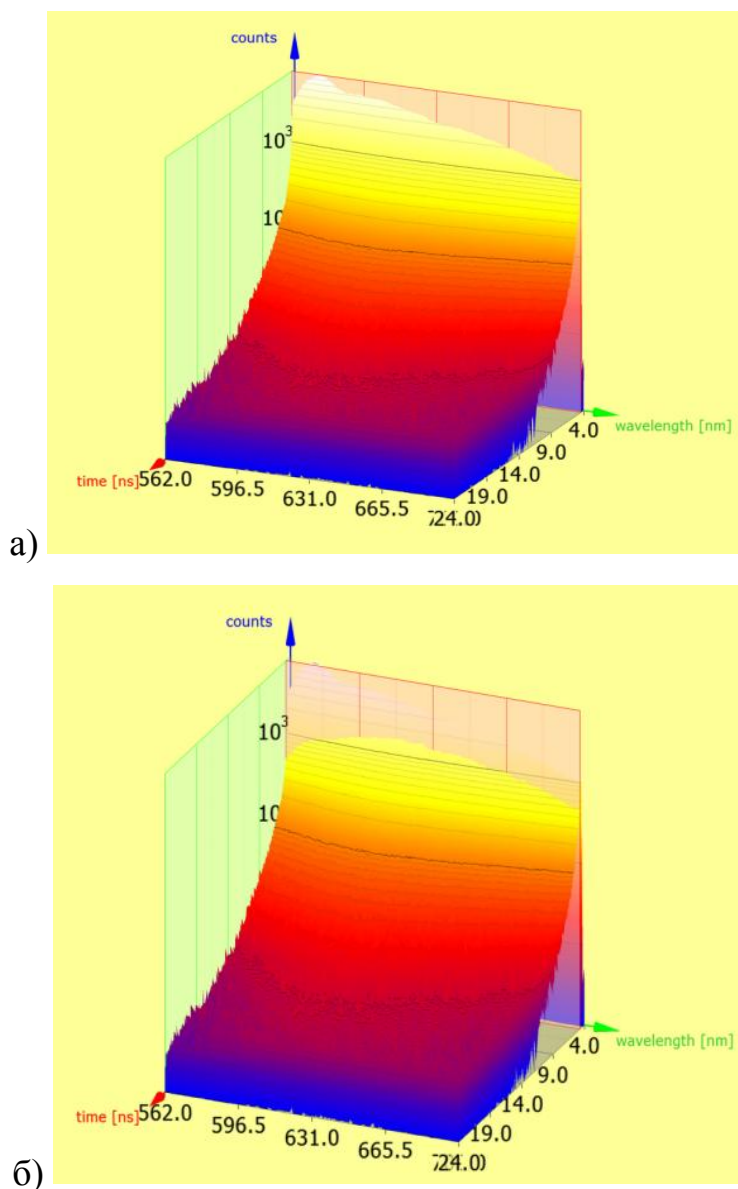


Рис. 4.17. TRES спектр з максимумом для «вільних» екситонів (а) та максимумом автолокалізованих екситонів (б).

Далі був побудований спектр випромінювання з часовим кроком випромінення 32 пс (Рис. 4.18). Як бачимо з Рис. 4.18 у початковий момент часу «вільний» екситон ($\lambda_{max} = 575$ нм) домінує в спектрі люмінесценції. Але через короткий час життя «вільних» екситонів ($\tau = 70$ пс) цей максимум поступово зменшується, тим самим виявляючи нову смугу з максимумом $\lambda_{max} = 615$ нм. Після 190 пс імпульсного збудження смуга «вільних» екситонів повністю зникає і ми бачимо тільки широкую смугу автолокалізованих екситонів (верхній Рис. 4.18).

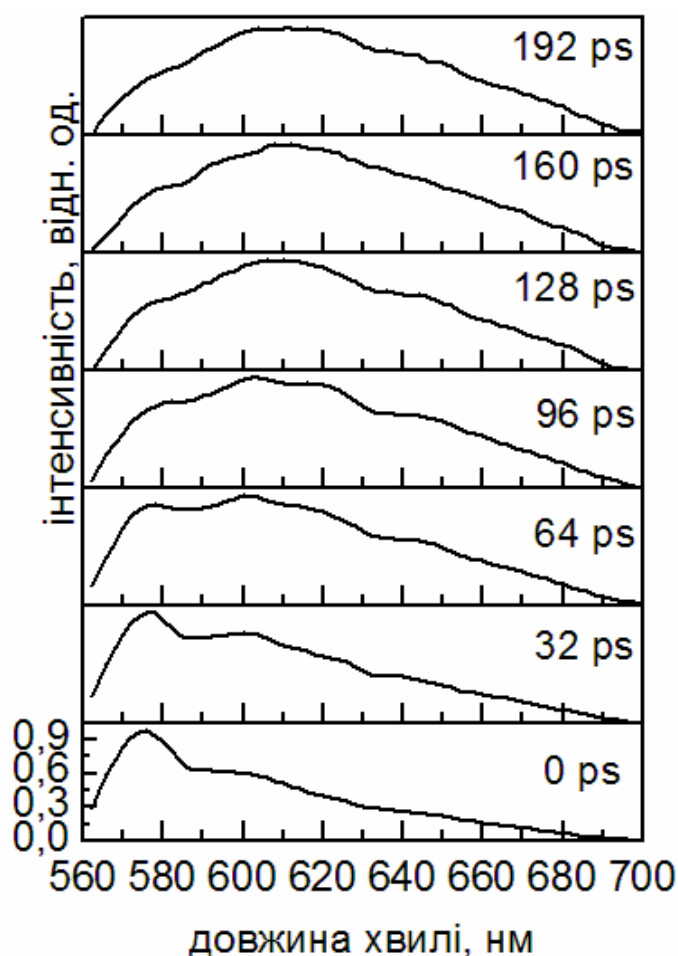


Рис. 4.18. Нормовані спектри випромінювання з тимчасовим дозволом в різний час затримки після максимуму імпульсу збудження (з кроком 32 пс).

Таким чином, за допомогою TRES спектрів ми отримали смугу автолокалізованих екситонів (Рис. 4.19). Ця смуга добре описується Гаусовим

контуром з шириною $\Delta\nu_{FWHM}^{ST} = 2320 \text{ см}^{-1}$ і максимумом $\lambda_{max}^{ST} = 615.5 \text{ нм}$ ($\nu^{ST} = 16245 \text{ см}^{-1}$).

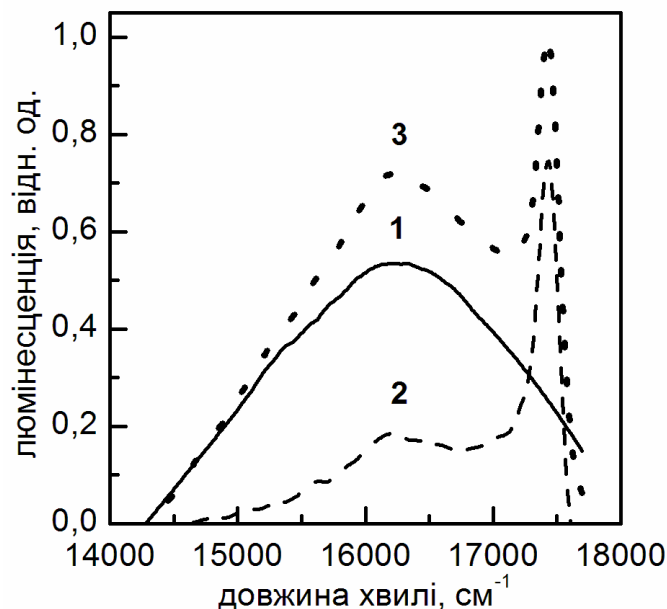


Рис. 4.19. Спектри люмінесценції ($\lambda_{exc} = 530 \text{ нм}$) автолокалізованих (1) і вільних (2) екситонів, вписані в спектрі люмінесценції J-агрегатів РІС (3) в полімерній плівці при 77 К.

Описуючи автолокалізовані екситони з люмінесцентного спектру J-агрегатів РІС (крива 1), бачимо класичну вузьку смугу J-агрегатів РІС (крива 2), резонансну по відношенню до поглинання, з шириною $\Delta\nu_{FWHM}^{FE} = 210 \text{ см}^{-1}$ та максимумом $\lambda_{max}^{FE} = 573,6 \text{ нм}$ ($\nu^{FE} = 17435 \text{ см}^{-1}$) та невелике плече з максимумом $\lambda_{max} = 617,5 \text{ нм}$.

Незважаючи на те, що автолокалізовані екситони були добре описані Гаусовим контуром, розумно припустити, що цей ансамбль усереднений, так як окремі агрегати часто показують значну спектральну флуктуацію [99, 104, 146]. Дійсно, вимірюючи криві загасання люмінесценції при різній реєстрації довжини хвилі в смузі автолокалізованих екситонів ми виявили максимум близько 630 нм. Це може бути пояснено існуванням безлічі емісійних центрів. Завдяки неоднорідності локального оточення окремих J-агрегатів РІС, виникають

коливання екситон-фононного зв'язку в різних агрегатах і, отже, коливання в процесі автолокалізованих екситонів. Більш слабка взаємодія екситон-фононного зв'язку призводить до появи менш локалізованих екситонів з більш коротким часом життя і меншим Стоксовим зсувом, у той час як сильний зв'язок призводить до великої локалізації і тривалим часом життя. Оскільки димер – це найменша складова, що володіє екситонною поведінкою, ексімер – це стан, який відповідає автолокалізованим екситонам з найдовшим часом життя. Те ж відноситься до флуктуацій статичних безладів, так як безлад безпосередньо впливає на делокалізацію екситона, який корелюється з екситон-фононним зв'язком і формування полярона [132, 167-170]. Крім того, статичний безлад грає ключову роль в ініціалізації автолокалізованих екситонів в квазі-1D системі шляхом зменшення довжини делокалізації екситонів до значень менших за критичну [149, 171-173]. Дійсно, ми могли б оцінити довжину делокалізації екситонів за допомогою рівняння (3.1). Використовуємо $\Delta\nu_{FWHM}^{mon} = 985 \text{ см}^{-1}$ для основного електронного переходу смуги мономерів РІС в плівці і $\Delta\nu_{FWHM}^J = 315 \text{ см}^{-1}$, отримуємо $N_{coh} \sim 13$ молекул. Отриманий результат може бути використаний тільки в якості критерію оцінки через неточності розрахунку ширини мономера, але вона показує набагато менше значення в порівнянні з випадком J-агрегатів РІС у розчинах [92], де автолокалізація відсутня. Ми також повинні підкреслити сильний топологічний безлад у J-агрегатному молекулярному ланцюгу, для якого був знайдений бар'єр автолокалізації. Ми могли б припустити, що крім впливу на довжину делокалізації екситону, топологічний безлад полегшує деформацію молекулярної ґратки під екситон-фононним зв'язком, а отже, і процес автолокалізації екситонів. Нажаль, незважаючи на існуючі посилення на вплив статичного безладу на автолокалізацію [132, 174], це питання вивчено недостатньо, особливо з теоретичного боку зору.

З отриманого повного набору спектроскопічних даних, ми могли б оцінити деякі параметри автолокалізації для J-агрегатів РІС у полімерних плівках, таких як: автолокалізаційна глибина E_{ST} , величина екситон-фононної взаємодії (g) і

висота бар'єру автолокалізації E_B . Автолокалізаційна глибина E_{ST} – різниця енергій смуги люмінесценції максимумів вільних і автолокалізованих екситонних станів [175], тобто: $E_{ST} = \nu^J - \nu^{ST} = 1200 \text{ см}^{-1}$.

У разі бар'єрного типу автолокалізації, екситон-фононна константа зв'язку g може бути безпосередньо розрахована зі спектроскопічних даних з більшою точністю в порівнянні з методом правила Урбаха:

$$g = \frac{E_{LR}}{B} = \frac{E_{ST}}{B} + 1, \quad (4.20)$$

де $E_{LR} = E_{ST} + B$ – це енергія релаксації ґратки і B – це половина пропускної здатності екситона. З написаного маємо, що сила подвійної диполь-дипольної взаємодії V може бути отримана таким чином [73]:

$$|V| = \frac{\nu^{mon} - \nu^J}{2.4}, \quad (4.21)$$

де ν^{mon} і ν^J – максимуми смуги мономерів і J-смуги виражені в см^{-1} , відповідно.

Беручи $\nu^{mon} = 18595 \text{ см}^{-1}$, отримаємо $V \sim 480 \text{ см}^{-1}$ і полуширину екситонної смуги $B \sim 960 \text{ см}^{-1}$. Отже, енергія релаксації ґратки – $E_{LR} \sim 2160 \text{ см}^{-1}$ і величина екситон-фононної взаємодії $g \sim 2,25$. Слід зазначити, що отриманий параметр g корелює з результатами, отриманими методом правила Урбаха ($g^U \sim 1,97$). Таким чином, оцінка екситон-фононної взаємодії за правилом Урбаха-Мартінсена є надійним методом, навіть у разі відхилення хвоста Урбаха від краю.

І, нарешті, висота автолокалізованого бар'єру E_B може бути отримана як [176]: $E_B = B^2/4E_{LR} \sim 105 \text{ см}^{-1}$. Тепер ми можемо зрозуміти різницю між довгохвильовими краями J-смуги і відповідної смуги в спектрі збудження люмінесценції (Рис. 4.20).

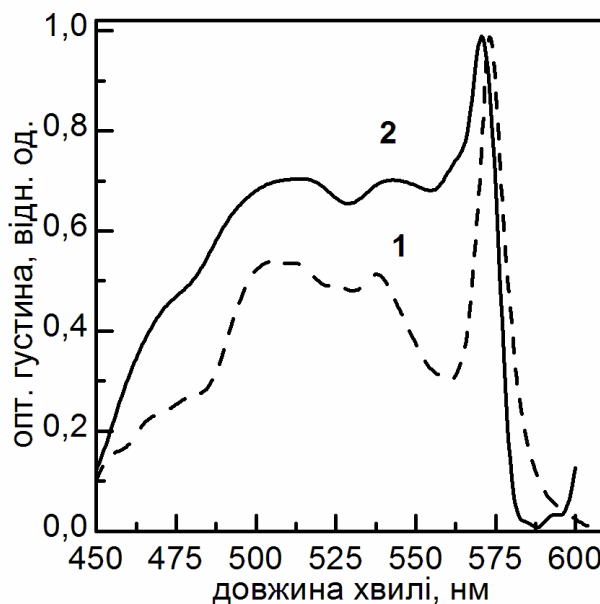


Рис. 4.20. Поглинання (1) і збудження люмінесценції (2, $\lambda_{\text{рег}} = 630$ нм) спектри PIS J-агрегатів в LbL-плівці при 77 К.

Дійсно, обидва делокалізованих екситони, що утворюють максимум J-смуги ($\nu^J = 17445 \text{ cm}^{-1}$) і локалізовані екситони (з максимумом $\nu^E = 17165 \text{ cm}^{-1}$), що утворюють довгохвильовий важкий хвіст малої енергії, щоб подолати бар'єр автолокалізації, навіть беручи до уваги коливання, викликані тепловою енергією ($T = 77 \text{ K} \sim 54 \text{ cm}^{-1}$). Однак при збільшенні температури вільні екситони починають долати бар'єр через термічну активацію, і люмінесценція вільних екситонів гаситься (Рис. 4.21). З іншого боку, у зв'язку з ростом населення фононної і стрибкової активації міграції автолокалізованих екситонів, безвипромінювальна релаксація стає більш сприятлива. В результаті автолокалізовані екситони при кімнатній температурі гасять загальний квантовий вихід люмінесценції в J-агрегатах PIS у полімерній плівці, але ця величина мала, в той час як постійна безвипромінювальна швидкість різко зростає.

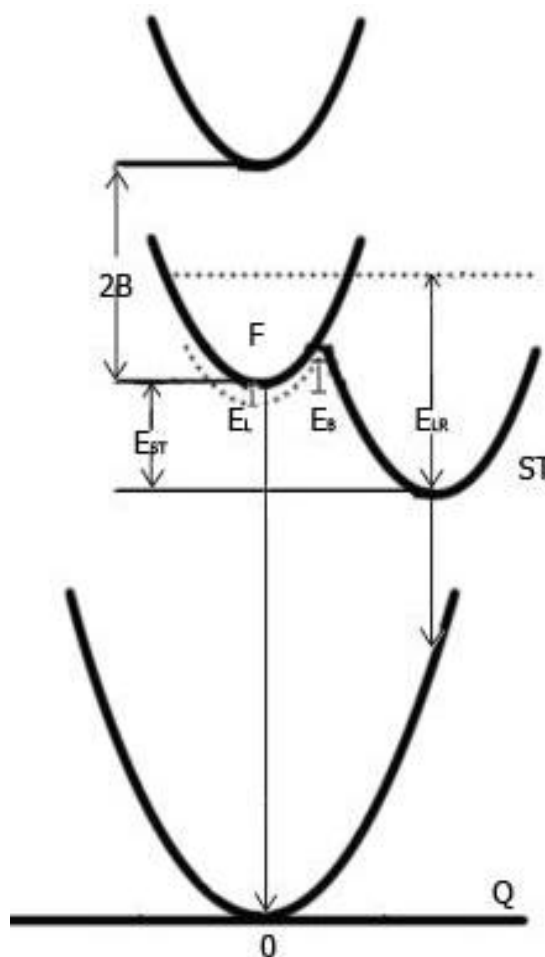


Рис. 4.21. Запропонована схема енергетичних рівнів у випадку автолокалізації екситонів J-агрегатів PIC.

4.2.3 Вплив плазмонного резонансу золотих наночастинок на вільні та автолокалізовані екситони J-агрегатів PIC у L-b-L плівках. Таким чином, низький квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів PIC у L-b-L плівках пов'язаний з автолокалізацією екситонів внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії. Виникає питання, як впливає ППР золотих НЧ на люмінесценцію вільних та автолокалізованих екситонів. З літературних даних відомо, що острівцеві плівки срібла можуть підсилювати люмінесценцію не тільки мономерів, а й ексимерів пірену [177]. Але у випадку J-агрегатів процес утворення ексимерів через автолокалізацію екситонів більш складніший, тому можна очікувати на особливості прояву ЕПВ.

Дійсно, при взаємодії з золотими НЧ в умовах максимального підсилення люмінесценції J-агрегатів PIC спостерігається зростання інтенсивності тільки

вільних екситонів у $\sim 3,5$ рази, у той час як інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів залишається майже незмінною (Рис. 4.22).

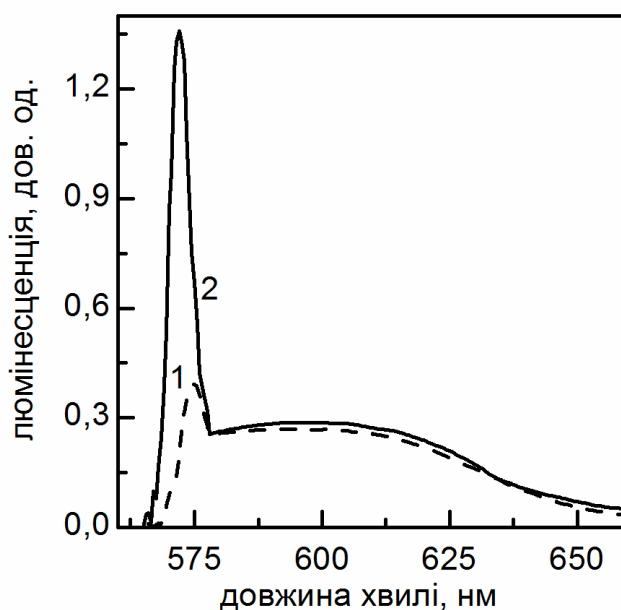
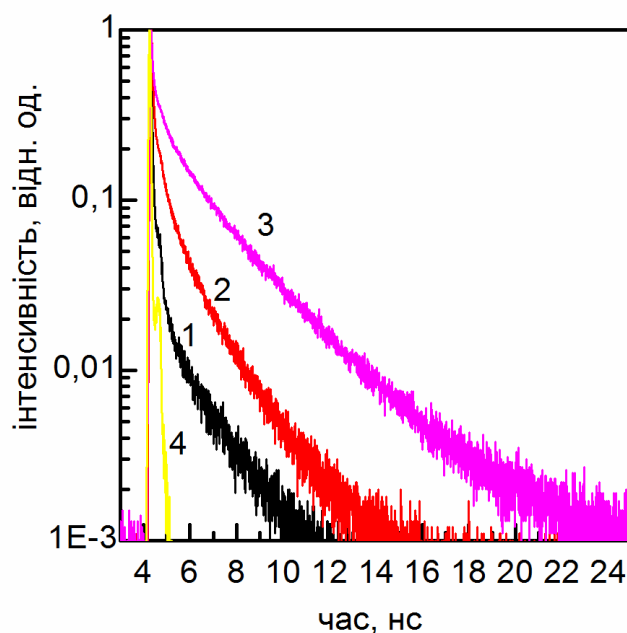


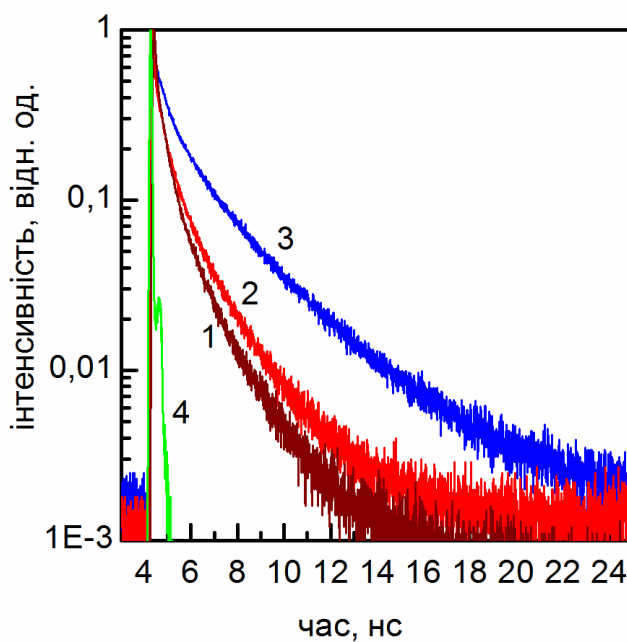
Рис. 4.22 Спектри люмінесценції J-агрегатів РІС ($\lambda_{\text{зб}} = 530$ нм) при $T = 77$ К за відсутності наночастинок (крива 1) і за присутності наночастинок (крива 2) на відстані 16 нм.

Слід відзначити, що крім зростання інтенсивності смуги люмінесценції вільних екситонів, спостерігається також її короткохвильовий зсув на 85 см^{-1} ($\lambda_{\text{люм}}^{\text{НЧ}} = 572$ нм) відносно смуги люмінесценції за відсутності НЧ ($\lambda_{\text{люм}} = 574,8$ нм). ЕПВ впливає не тільки на спектри стаціонарної люмінесценції, але і на криві загасання люмінесценції (Рис. 4.23).

З Рис. 4.23 видно, що в умовах підсилення люмінесценції J-агрегатів спостерігається зростання часів загасання люмінесценції для обох смуг люмінесценції. З одного боку, це корелює з даними, отриманими при кімнатній температурі (Рис. 4.7), а з іншого суперечить типовому скороченні часів загасання люмінесценції барвників при взаємодії з ППР металевих НЧ (Рис. 3.14) [159].



а)



б)

Рис. 4.23 Залежність інтенсивності люмінесценції від часу ($\lambda_{\text{збудж}} = 539$ нм) при реєстрації у смугах вільних екситонів (а, $\lambda_{\text{реєстр}} = 585$ нм) і автолокалізованих екситонів (б, $\lambda_{\text{реєстр}} = 620$ нм) J-агрегатів РІС у L-b-L плівках, відокремлених від золотих НЧ різною кількістю поліелектролітних шарів: 1 – без НЧ, 2 – 8 шарів, 3- 12 шарів. $T = 77$ К. Криві 4 – IRF.

З урахуванням того, що інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів майже не змінюється при взаємодії з ППР золотих НЧ (Рис. 4.22), зсув

смуги люмінесценції вільних екситонів та зростання часів її загасання можна пов'язати з придушенням гасіння люмінесценції внаслідок автолокалізації екситонів, тобто зі зменшенням ефективності автолокалізації. Дійсно, відомо, що внесок до смуги люмінесценції вільних екситонів у J-агрегатах дають рухливі екситони, що формують більш короткохвильову частину смуги, і локалізовані статичним безладом екситони, що формують довгохвильовий край смуги [178]. Саме рухливі екситони беруть участь у процесі автолокалізації екситонів, при цьому їх смуга люмінесценції гаситься, а криві загасання скорочуються [178]. Таким чином, зворотний процес вказує на зменшення ефективності автолокалізації екситонів.

Для з'ясування причин гальмування автолокалізації екситонів у J-агрегатах РІС при взаємодії з золотими НЧ перш за все необхідно встановити, чи змінюється величина екситон-фононої релаксації. Для цього було проаналізовано температурну залежність J-смуги за присутності НЧ згідно з правилом Урбаху (Рис. 4.24). Згідно з рівняннями (4.17) – (4.19), величина екситон-фононої взаємодії в J-агрегатах РІС в умовах ЕПВ $g^{\text{НЧ}} \sim 1,55$, тобто значно зменшена у порівнянні з випадком чистих J-агрегатів ($g \sim 1,97$), але причини такого зменшення досі не з'ясовані. Можна завбачити, що селективне підсилення тільки люмінесценції вільних екситонів пов'язано з неузгодженістю плазмонної частоти з частотою світіння автолокалізованих екситонів. Іншою причиною гальмування автолокалізації екситонів в умовах ЕПВ може бути придушення дифузії екситонів в умовах ЕПВ, яке спостерігалось у вуглецевих нанотрубках [179]. Даний ефект потребує подальшого поглибленого аналізу і дослідження.

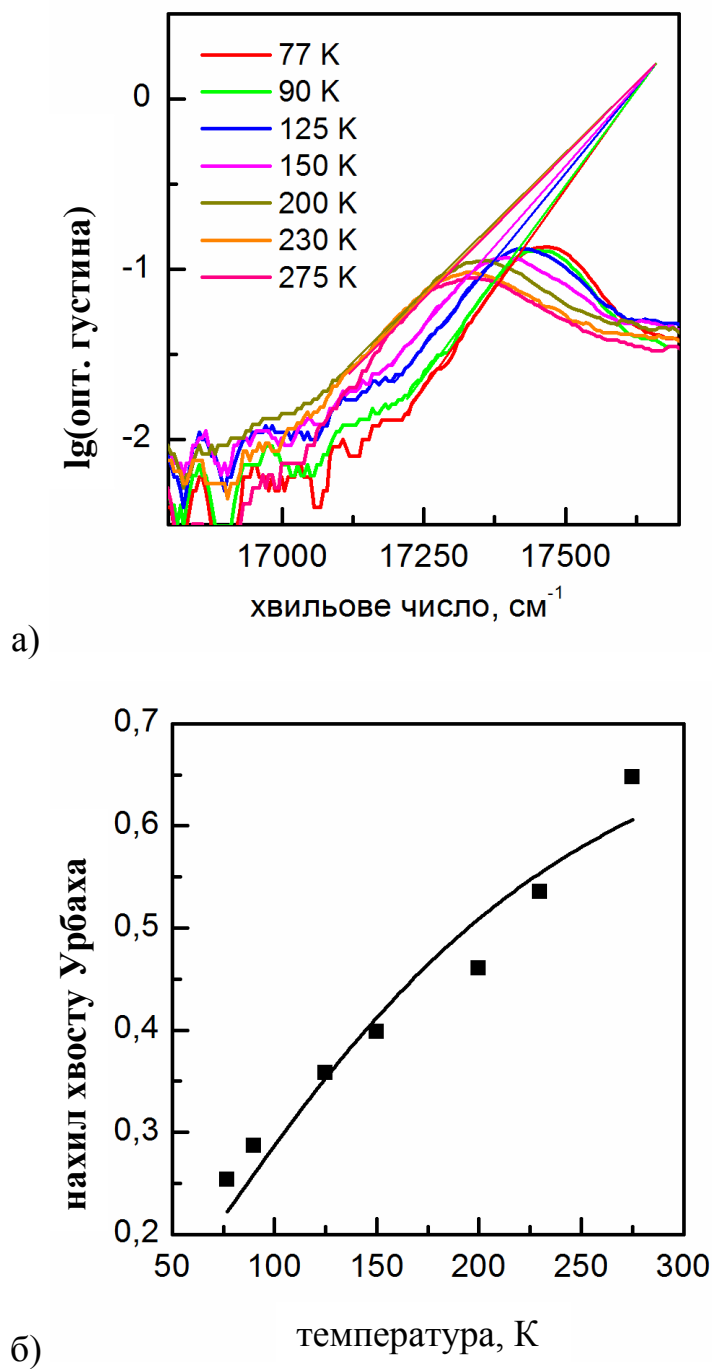


Рис. 4.24 Температурна залежність J-смуги (а) J-агрегатів РІС, що знаходяться на відстані 16 нм від золотих НЧ, та її апроксимація (б) згідно з правилом Урбаха (рівняння 4.18).

Висновки до розділу 4

Показано, що за рахунок більшої довжини делокалізації екситонів у J-агрегатах PIS, сформованих у поліелектролітних плівках, досягається 8-кратне підсилення їх люмінесценції при взаємодії з ППР золотих НЧ, розташованих на відстані 16 нм. Запропоновано теоретичний опис ЕПВ у створеній системі з урахуванням «острівкової» структури J-агрегатів PIS у плівках.

Показано, що саме автолокалізація екситонів призводить до низького квантового виходу люмінесценції J-агрегатів PIS, сформованих у поліелектролітних плівках. Розраховані енергетичні параметри автолокалізованих станів і запропонована модель автолокалізації екситонів у J-агрегатах PIS, згідно з якою внаслідок автолокалізації утворюються ексимери, що і обумовлює появу широкої довгохвильової смуги світіння. Встановлено, що ЕПВ приводить до зростання люмінесценції вільних екситонів і гальмування процесу автолокалізації екситонів.

Отримані результати були опубліковані у [6-9, 12-15].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі була вирішена поставлена наукова задача та встановлено вплив плазмонного резонансу наночастинок срібла та золота на люмінесцентні властивості J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників, що сформовані у водних розчинах і полімерних плівках.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Вперше експериментально виявлено підсилення люмінесценції J-агрегатів тіаціанінового та псевдоізоціанінового барвників при їх взаємодії з плазмонними резонансами наночастинок срібла та золота.
2. Отримано композитні матеріали на основі J-агрегатів ТС і РІС і наночастинок срібла і золота, відповідно, з контрольованою товщиною прошарку між ними.
3. Запропоновано опис плазмон-екситонної взаємодії в створених системах. Встановлено основні чинники, що впливають на ефективність плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів ціанінових барвників. Показано, що за оптимальних умов взаємодії J-агрегатів і металевих наночастинок можна очікувати на 20-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів.
4. Встановлено, що плазмонні резонанси наночастинок срібла та золота можуть впливати на довжину делокалізації екситонів у J-агрегатах ТС і РІС, причому вона може як збільшуватися, так і зменшуватися.
5. Досягнуто 8-кратне підсилення люмінесценції J-агрегатів псевдоізоціаніну, сформованих в полімерних плівках методом пошарової збірки, при взаємодії з наночастинками золота.
6. Вперше для J-агрегатів псевдоізоціаніну виявлено світіння автолокалізованих екситонів при температурі $T = 77$ К. Показано, що автолокалізація екситонів є головною причиною низького квантового виходу люмінесценції J-агрегатів в полімерних плівках.

ПРИМІТКИ

Робота виконана за дієвої підтримки співробітників відділу нанокристалічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України доктора фізико-математичних наук С.Л. Єфімової, кандидата технічних наук І.І. Беспалової, кандидата хімічних наук І.А. Борового, кандидата фізико-математичних наук І.І. Гранкіної, молодшого наукового співробітника А. В. Волошко, аспірантки І.Ю. Ропаквої.

Автор висловлює щирю подяку своєму науковому керівникові, кандидату фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Олександру Васильовичу Сорокіну за постановку задачі і допомогу при виконанні досліджень по темі дисертаційної роботи.

Особлива подяка член-кореспонденту НАН України, професору Юрію Вікторовичу Малюкіну за цінні зауваження, які сприяли підвищенню якості даної роботи.

Автор висловлює щирю вдячність всім співробітникам лабораторії наноструктурних органічних матеріалів за підтримку, прояв уваги і надану допомогу при виконанні даної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Plasmon controlled exciton fluorescence of molecular aggregates / A.V. Sorokin A.A. Zabolotskii, N.V. Pereverzev[et. al.] // J. Phys. Chem. C. — 2014. — V. 118. — P. 7599-7605.
2. Control of luminescent characteristics of molecular aggregates by exciton-plasmon interaction / N.V. Pereverzev Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin // Book of abstracts of IV International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2013». — Kharkiv (Ukraine), 2013. — P. 65.
3. J-aggregates luminescence control via interaction with silver nanoparticles / N.V. Pereverzev A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». — Beregove (Crimea, Ukraine), 2013. — P. 211.
4. Exciton-plasmon interaction in J-aggregate-based nanocomposites / N.V. Pereverzev A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii [et. al.] // Book of Abstracts of 3rd International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS-2013)». — Kharkiv (Ukraine), 2013. — P. 40-41.
5. Возрастание интенсивности люминесценции J-агрегатов в присутствии наночастиц серебра / Н.В. Переверзев А.В. Сорокин, Ю.В. Малюкин // Тезисы докладов IV международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)». — Киев (Украина), 2013. — С. 469.
6. Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in Layer-by-layer assembled films / A.V. Sorokin A.A. Zabolotskii, N.V. Pereverzev [et.al.] // J. Phys. Chem. C.. — 2015. — V. 119. — C. 2743-2751.
7. Luminescence enhancement of J-aggregates in the presence of gold nanoparticles / N.V. Pereverzev O.O. Rudas, A.V. Sorokin [et.al.] // V International Conference

- for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2014». — Kharkiv (Ukraine), 2014. — P. 97.
8. Exciton-plasmon interaction in polymer films of the hybrid complex / V.M. Liakh N.V. Pereverzev, A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2015». — Kharkiv (Ukraine), 2015. — P. 62.
 9. Plasmon-enhanced fluorescence of molecular aggregates / A. Sorokin, N. Pereverzev, S. Yefimova, Yu. Malyukin // Book of abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. — Kyiv (Ukraine), 2015. — P. 177.
 10. Metal enhanced fluorescence of thiacyanine dye in layered polymer films / N.V. Pereverzev I.A. Borovoy, O.O. Sedyh [et.al.] // Func. Mater. — 2014. — V. 21, № 4. — С. 409-413.
 11. Plasmon enhancement of thiacyanine J-aggregates luminescence in polymer films / A.V. Sorokin N.V. Pereverzev, V.M. Liakh, [et.al.] // Func. Mater.. — 2015. — V. 22, №3. — P. 316-321.
 12. Evidence of exciton self-trapping in pseudoisocyanine J-aggregates formed in layered polymer films / A.V. Sorokin N.V. Pereverzev, I.I. Grankina [et. al.] // J. Phys. Chem. C.. — 2015. — V. 119, №49. — P. 27865–27873.
 13. Автолокализация экситонов в J-агрегатах псевдоизоцианина, сформированных в тонких полимерных пленках / А.В. Сорокин Н.В. Переверзев, С.Л. Ефимова, Ю.В. Малюкин // Матеріали XI Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах». — Харків (Україна), 2013. — С. 69.
 14. Exciton self-trapping in molecular aggregates formed in layered polymer films / N.V. Pereverzev A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar

- «Spectroscopy of Molecules and Crystals». — Chynadiyovo (Zakarpattia, Ukraine), 2015. — P. 33.
15. Origin of low-temperature red emission band in pseudoisocyanine J-aggregates formed in layered polymer film / N.V. Pereverzev A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // Book of Abstracts of IV International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS – 2015)» — Kharkiv (Ukraine), 2015. — P. 17-18.
 16. Шалдин А. В. Нанотехнологии: назад в будущее / А. В. Шалдин // Химия и жизнь. — 2010. — №1.— С. 14-19.
 17. Before striking gold in gold-ruby glass / F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, [et. al.] // Nature – 2000. – V. 407. – №. 6805. – P. 691-692..
 18. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин // Успехи химии — 2008. — Т. 77, № 3 — С. 242-269.
 19. Liz-Marzán Luis M Nanometals: formation and color / Liz-Marzán Luis M // Materials today. — 2004. — V.7, № 8.— P. 26-31.
 20. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. — М.: Мир, 1986.—. 664 с.
 21. Kreibig U. Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. — Berlin: Springer, 1995. —535.
 22. Kerker M.The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation / M. Kerker. — N. Y.: Academic Press, 1969. — 688.
 23. Creighton J.A. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements / Creighton J.A., Eadon D.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1991. — V.87., № 24. — P. 2881-3891.
 24. Ashcroft N.W Solid State Physics / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. — Philadelphia: SaundersCollege, 1976. —.633.

25. Imahori H., Fukuzumi S. Porphyrin Monolayer Modified Gold Clusters as Photoactive Materials / H. Imahori S. Fukuzumi // *Advanced Materials*. – 2001. – V.13., №. 15. – P. 1197-1199.
26. A covalent fluorescent–gold immunoprobe: simultaneous detection of a pre-mRNA splicing factor by light and electron microscopy / R. D.Powell, C. M. Halsey, D. L. Spector // *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*. – 1997. – V. 45, №. 7. – P. 947-956..
27. Lakowicz J. R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications / J. R. Lakowicz // *Analytical biochemistry*. – 2001. – V. 298, №. 1. – P. 1-24.
28. Gersten J., Nitzan A. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles / J. Gersten, A. Nitzan // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981.– V. 75, №. 3. – P. 1139-1152.
29. Das P. C. Energy flow and fluorescence near a small metal particle / P. C. Das, Puri A. // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, №. 15. – P. 155416.
30. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface / D. A.Weitz, S. Garoff, J. I. Gersten [et.al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 78, №. 9. – P. 5324-5338.
31. Metal-enhanced fluorescence (MEF) due to silver colloids on a planar surface: Potential applications of indocyanine green to in vivo imaging / C. D. Geddes H. Cao, I. Gryczynski [et.al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – V. 107, №. 18. – P. 3443-3449.
32. Energy transfer in surface enhanced luminescence / A. Wokaun H.-P. Lutz, A. P. King, U. P. Wild [et.al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 79, №. 1. – P. 509-514.

33. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects / E. Dulkeith A. C. Morteani, T. Niedereichholz [et.al.] // Phys. Rev. Lett. — 2002. — V. 89, №. 20. — P. 203002.
34. Fluorescence Enhancement by Metal-Core/Silica-Shell Nanoparticles / O. G. Tovmachenko, C. Graf, D.J. van den Heuvel [et.al.] // Adv. Mater 18. — 2006. — P. 91–95.
35. Ohtsu M., Introduction to classical and quantum theories of electromagnetic phenomena at the nanoscale / M. Ohtsu, K. Kobayashi. — N. Y.: Springer, 2004. — 205.
36. Novotny L. Principles of nano-optics / Novotny L., Hecht B. — Cambridge:Cambridge university press, 2012. — 578.
37. Ohtsu M. Progress in Nano-Electro-Optics V: Nanophotonic Fabrications, Devices, Systems, and Their Theoretical Bases / Ohtsu M. — Berlin:Heidelberg, 2011. — 586.
38. Бочкарев М.Н. Органические светоизлучающие диоды (OLED) / Бочкарев М.Н. Витухновский А.Г., Каткова М.А. — Нижний Новгород: ДЕКОМ, 2011. — 706 с.
39. V. Wood Caruge Air-Stable Operation of Transparent, Colloidal Quantum Dot Based LEDs with a Unipolar Device Architecture / V. Wood, M.J. Panzer, J.-M. Caruge // Nano Lett. — 2010. — V. 10, №1. — P. 24-29.
40. Emergence of Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Technologies / Y. Shirasaki, G.J. Supran, M.G. Bawendi, V. Bulovi'c // Nature Photonics.— 2013. — V. 7, №.1 — P. 13-23.
41. Электролюминесценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде / А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский и др. // Письма в ЖЭТФ. — 2012. — Т. 96, № 2.— С. 118-122.

42. Improved Current Extraction from ZnO/PbS Quantum Dot Heterojunction Photovoltaics Using a MoO₃ Interfacial Layer / P.R. Brown R.R. Lunt, N. Zhao [et. al.] // Nano Lett. — 2011. — V.11.№ 7. — P. 2955-2961.
43. Low-Temperature Solution-Processed Solar Cells Based on PbS Colloidal Quantum Dot/CdS Heterojunctions / L.-Y. Chang R.R. Lunt, P.R. Brown [et. al.] // Nano Lett. — 2013. — V. 13, №3.— P. 994-999.
44. Das B.C Enhancement of electrical bistability through semiconducting nanoparticles for organic memory applications / B.C. Das, A.J. Pal // Phil. Trans. R. Soc. A. — 2009.— V. 367, № 1905.— P. 4181-4190.
45. Nanophotonics: design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near fields / M. Ohtsu, T. Kawazoe, S. Sangu, T. Yatsui // IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.— 2002. — V. 8, № 4.— P. 839-862.
46. Nanophotonic switch using ZnO nanorod double-quantum-well structures / T. Yatsui S. Sangu, T. Kawazoe [et. al.] // Appl. Phys. Lett. — 2007. — V. 90, №22.— P. 223110.
47. An Integrated Electrochromic Nanoplasmonic Optical Switch / A. Agrawal C. Susut, G. Stafford [et. al.] // Nano Lett. — 2011. — V. 11,№ 72011. — P. 2774-2778.
48. Hill M.T. Lasing in metallic-coated nanocavities / M.T. Hill // Nature Photon. — 2007. — V. 1, №10.— P. 589-594.
49. Capasso Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation / M. A Zimmler, J. Bao, F. Capasso[et.al.] // Appl. Phys. Lett. — 2008. — V. 93, №5 — P. 051101.
50. Observation of Stimulated Emission of Surface Plasmon Polaritons / M. Ambati, S.H. Nam, E. Ulin-Avila [et. al.] // Nano Lett. — 2008. — V. 8, № 11.— P. 3998-4001.
51. Demonstration of a spaser-based nanolaser / M.A. Noginov G. Zhu, A.M. Belgrave [et al.] // Nature. — 2009. — V. 460, № 27. — P. 1110-1113.

52. Ray K. Polyelectrolyte Layer-by-Layer Assembly To Control the Distance / K. Ray, R. Badugu, J. R. Lakowicz // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19, №. 24. – P. 5902-5909.
53. Синтез новых типов наночастиц серебра и золота с использованием синтетических гуминовых веществ / И.С. Чекман, Б.Ф. Минаев, Т.Ю. Небесная, и др. // *Ж. Нац. Академии Мед. Наук України*. — 2012. — Т. 18, № 4.— С. 451–460.
54. Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в различных средах / В. В. Брюханов, Б. Ф. Минаев, А. В. Цибульникова, Н. С. Тихомирова, В. А. Слежкин // *Оптический журнал*. — 2014. — Т. 81. — С. 11.
55. Sarid D. Modern introduction to surface plasmons: theory, mathematical modeling and applications / D. Sarid, W. Challener. — N.Y.: Cambridge University Press., 2010. — 371.
56. Surface plasmon enhanced ultraviolet / Q. Qian, Sh. Chong-Xin, Z. Jian, L. Bing-Hui, Z. Zhen-Zhong, S. De-Zhen // *J. Luminescence*. — 2013. — V. 134.— С. 754–757.
57. Bonsak J. Chemical synthesis of nanoparticles for light trapping applications in silicon solar cells / Bonsak J. — Oslo: Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oslo, 2010. — 139.
58. Оптоволоконный химический сенсор на соединения аминного типа / И.А. Болдов, А.С. Кучьянов, А.И. Плеханов, и др. // *ФТТ* — 2011. —Т. 53, № 6.— С. 1080–1090.
59. Русинов А.П. Влияние наночастиц серебра на оптические спектры поглощения молекул органических красителей в полимерных растворах и плёнках / А.П. Русинов, М.Г. Кучеренко // *Вестник Оренбургского государственного университета*. — 2015. — № 13 (188). — С. 195-202.

60. Hua X.M. Theory of energy transfer between molecules / X.M. Hua, J.I. Gersten, A. Nitzan // J. Chem Phys. — 1985. — V. 83, №7. — P. 3650–3659.
61. Craighead H.G. Glass A.M. Optical absorption of small metal particles with absorbed dye coats // Opt. Lett. V. 6(5). . — 1981. — P. 248–250.
62. Плазмонное усиление флуоресценции органолюминофоров в полимере и на поверхности кремнезема / В.В Брюханов, В.А. Слежкин, Н.С. Тихомирова, Р.В. Горлов // Вестник Балтийского федерального университета им. И.Канта. — 2012. — №4.— С. 52-59.
63. Akimov Yu.A. Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle plasmon modes / Yu.A. Akimov, W.S. Koh, K. Ostrikov // Optics express. — V. 17, №12. — 2009.— P. 10195–10205.
64. Усиление поглощения и флуоресценции молекул родамина 6Ж вблизи наночастиц золота в матрице SiO₂ / Ю.П. Муха, А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, и др. // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2011. —Т. 2. № 3. — С. 284–288.
65. Lijuan Tang Jinoy Xu Modulated exciton-plasmon interactions in Au-SiO₂-CdTe composite nanoparticles / Lijuan Tang Jinoy Xu, Pengfei Guo // Optics Express. — 2013. — T. 21, №. 9. — P. 1095-1100.
66. K. G. Sun Plasmon Enhancement of Luminescence by Metal Nanoparticles / K. G. Sun, B. Jacob // IEEE journal of selected topics in quantum electronics. — 2011. — V. 17, №1. — P. 110-118.
67. Mobius D. Scheibe aggregates / D. Mobius // Adv. Matter. — 1995. — V. 7, № 5.— С. 437-444.
68. Шапиро Б. И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей / Б. И. Шапиро // Успехи химии т. — 2006. — Т. 75, № 5. — С. 484-510.
69. Kobayashi T. J-aggregates / Kobayashi T. — Singapore, New Jersey, London,

70. Kobayashi T. Hierarchical structure of one-dimensional J-aggregates / T. Kobayashi, K. Misawa // J. of Luminescence. — 1997. — V. 72–74— C. 38-40.
71. Brumbaugh D. V. Singlet exciton annihilation in the picosecond fluorescence decay of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chloride dye J-aggregate / D. V. Brumbaugh A. A. Muentner, W. Knox // J. of Luminescence. — 1984. — V. 31/32, № 2.— C. 783-785.
72. Cyanines during the 1990s: a review / A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, [et.al.] // Chem. Rev. — 2000. — V.100, №6.— C. 1973-2011.
73. Knoester J. Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Thin Films and Nanostructures / J. Knoester, V.M. Agranovich. // Elsevier. — 2003. — V. 31, №1.— P. 1-90.
74. Агранович В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М Агранович, М.Д. Галанин. — М. Наука, 1978. — 384 С.
75. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов / А.С. Давыдов. — М.:Наука, 1968. —296 С.
76. Нокс Р. Теория экситонов / Р. Нокс. — М: Мир,1966. —352 С.
77. Бродин М.С. Экситоны в молекулярных кристаллах / М.С. Бродин. — К.:Наукова думка,1973.—383 С.
78. Броуде В. Л. Спектроскопия молекулярных экситонов / В. Л. Броуде, Э. И. Рашба, Е. Ф. — Шека М.:Энергоиздат, 1981. —248 С.
79. Рашба Э. И. Экситоны / Э. И. Рашба, М. Д. Стреджа. — М:Наука,1985. —536 С.
80. Knapp E.W. Lineshapes of molecular aggregates. Exchange narrowing and intersite correlation / E.W. Knapp // Chem. Phys. — 1984. — V.85— P. 73-82.
81. Hanamura E. Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites / E. Hanamura // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 37, №3. — P. 1273–1279.

82. Spano F.C. Nonlinear susceptibilities of molecular aggregates: Enhancement of $\chi^{(3)}$ by size / F.C. Spano, S. Mukamel // *Phys. Rev. A*. — 1989.— V. 40, №10.— P. 5783–5801.
83. The molecular exciton model, physical processes in radiation biology / [E.G. McRae, M. Kasha, L. Augenstein, et.al.]. —N. Y.: Academic Press, 1964. — 448.
84. Агранович В.М. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных средах. / В.М. Агранович, Р.М. Хохштрассер. — М.: Наука, 1987. — 466 с.
85. Агранович В.М. Теория экситонов / Агранович В.М. — М.: Мир, 1968. — 384 с.
86. Katrich G. S. Distinctive features of exciton self-trapping in quasi-one-dimensional molecular chains (J-aggregates) / G. S. Katrich, K. Kemnitz, Yu. V. Malyukin // *J. of Luminescence*. — 2000.— V. 90.— P. 55–71.
87. Малюкин Ю.В. Автолокализация экситонных возбуждений в J-агрегатах / Ю.В. Малюкин, О.Г. Товмаченко // *Письма в ЖЭТФ* — 1993. — Т.58, №5 1993. — С. 385-388.
88. Малюкин Ю.В. Проявление автолокализации экситонных возбуждений в J-агрегатах / Ю.В. Малюкин, В.П. Семиноженко, О.Г. Товмаченко // *ЖЭТФ* — 1995. — Т.107, №3. — С. 812-824.
89. Ratner A.M. Threshold properties of quasi-one-dimensional self-trapping / A.M. Ratner, M.E. Globus // *Phys. Lett. A*. — 1998. — Vol.249.— С. 335-341.
90. Торопов Н.А. Влияние островковых металлических пленок на агрегацию и усиление молекулярного поглощения псевдоизоцианина / Н.А. Торопов Т.А. Вартамян // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики* — 2013. — № 6 (88). — с.48-66.

91. Wiederrecht G. P Ultrafast hybrid plasmonics / G. P Wiederrecht., G. A. Wurtz, A. Bouhelier // Chemical Physics Letters . — 2008. — V. 461, № 4.— C. 171–179.
92. Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles / P. Gary, G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J.Hranisavljevic // Nano Letters. — 2004. — V. 4, № 11.— P. 2121-2125.
93. Femtosecond transient absorption study of merocyanine J-aggregates / Y. Hamanaka, H. Kurosawa, A. Nakamura, Y. Uchiyama // Journal of luminescence. — 2001. — V. 94.— P. 94-95.
94. Annihilation of singlet excitons in J aggregates of pseudoisocyanine (PIC) studied by pico-and subpicosecond spectroscopy / V. Sundström, T. Gillbro, R. A. Gadonas, A. Piskarskas. // The Journal of chemical physics. — 1988. – V. 89, № 5. — P. 2754-2762.
95. Femtosecond nonlinear optical dynamics of excitons in J-aggregates / K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, T. Kobayashi // Chemical physics letters. — 1994. — V. 218, № 1-2. — P. 67-72.
96. van Burgel M. The dynamics of one-dimensional excitons in liquids / M. van Burgel, D. A. Wiersma, K Duppen. // The Journal of chemical physics. —1995. — V. 102, №. 1. —P. 20-33.
97. Molecular Plasmonics with Tunable Exciton-Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies / G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson // Nano letters — 2007. — V. 7, № 5.— P. 1297-1303.
98. Yoshida A. Silver:dye composite nanoparticles as a building unit of molecular architecture / A. Yoshida, N. Kometani, Y. Yonezawa // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2008. — V.313.— P. 581–584.
99. Preparation and Optical Absorption Spectra of Dye-Coated Au, Ag, and Au/Ag Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solutions and in Alternate Assemblies /

- N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, Y. Yonezawa // *Langmuir*. — 2001. V. 17, № 3. — P. 578-580.
100. Yoshida A. Tuning of the Spectroscopic Properties of Composite Nanoparticles by the Insertion of a Spacer Layer: Effect of Exciton-Plasmon Coupling / A. Yoshida, Y. Yonezawa, N. Kometani // *Langmuir* — 2009. — V. 25, №12. — P. 6683–6689.
 101. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor/ J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, J. Mugnier // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — V.93, №3. — P. 36404.
 102. Gramotnev S. D. Plasmonics beyond the diffraction limit / S. D. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi // *Nat. Photon.* — 2010. — V. 4, № 2. — P. 83-91.
 103. Gramotnev D. K. Nanofluidic delivery of molecules: integrated plasmonic sensing with nanoholes / D. K. Gramotnev, M. L. Kurth // *Microfluidics and nanofluidics*. — 2013. — V. 14, № 3-4. — P. 743-751.
 104. Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays / J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W.L. Barnes, T.W Ebbesen // *Phys. Rev.* — 2005. — V. 71. — P. 035424.
 105. Dintinger J. Molecule–surface plasmon interactions in hole arrays: enhanced absorption, refractive index changes, and all-optical switching / J. Dintinger, S. Klein, T. W. Ebbesen // *Advanced materials*. — 2006. — V. 18, №10. — P. 1267-1270
 106. Strong coupling between localized plasmons and organic excitons in metal nanovoids / Y. Sugawara, T. A. Kelf, J. J. Baumberg, M. E. [et.al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 97, №26. — P. 266808.
 107. Controlling the interactions between polaritons and molecular vibrations in strongly coupled organic semiconductor microcavities / J. Chovan, I. E. Perakis, S. Ceccarelli, D. G. Lidzey // *Phys. Rev. B* — 2008. — V.78, №. 4 — P. 045320.

108. Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon– Exciton Coupling in Nanoshell– J-Aggregate Complexes / N. T. Fofang, T. H. Park, O. Neumann, N. A. [et. Al.] // Nano Lett.— 2008. — V 8, № 10— P. 3481-3487.
109. Giant Rabi splitting between localized mixed plasmon-exciton states in a two-dimensional array of nanosize metallic disks in an organic semiconductor / J. Bellessa, C. Symonds, K. Vynck, [et. al.] // Phys. Rev. B — 2009. —V. 80, № 3.— P. 033303.
110. Optical properties of organic dye monolayers by surface plasmon spectroscopy / I. Pockrand, J. D. Swalen, R.Santo, [et. al.] // J. Chem. Phys. — 1978. —V. 69, №9.— P. 4001–4011.
111. Vacuum Rabi splitting and strong-coupling dynamics for surface-plasmon polaritons and rhodamine 6G molecules / T. K. Hakala, J.J. Toppari, A. Kuzyk, [et.al.] // Phys. Rev. Lett. — 2009. —V. 103, №. 5. — P. 053602.
112. Plasmonic Surface Lattice Resonances at the Strong Coupling Regime / A. I. Vakevainen, R. J. Moerland, H. T. Rekola[et.al.] // Nano Lett. — 2014. — V.14 — P. 1721–1727.
113. Surface Plasmon Mediated Strong Exciton– Photon Coupling in Semiconductor Nanocrystals / D. E. Gomez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, T. J. Davis //Nano Lett. — 2009. — V. 10, № 1. — P. 274–278.
114. Coherent superposition of exciton states in quantum dots induced by surface plasmons / D. E. Gomez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, T. J. Davis // Appl. Phys. Lett. — 2010. — V. 96, №7. — P. 073108.
115. Reversible switching of ultrastrong light-molecule coupling / T. Schwartz, J. A. Hutchison, C. Genet, T. W. Ebbesen // Physical review letters. — 2011. — V. 106, №.19. —P. 196405.
116. Törmä P. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review / P. Törmä, W. L. Barnes // Reports on Progress in Physics. —2015. — V.78,№1. —P. 013901.

117. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials / B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier [et.al.] // Nature materials. — 2010. — V. 9, №9. — P. 707-715.
118. Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities / N. Verellen, Y. Sonnefraud, H. Sobhani [et.al.] // Nano letters. — 2009. — V.9, №4. — P.1663-1667.
119. Fano resonances in plasmonic nanoclusters: geometrical and chemical tunability / J. B. Lassiter, H. Sobhani, J. A. Fan, [et.al.] // Nano letters. — 2010. — V.10, №8. — P. 3184-3189.
120. Sun J. 11-Mercaptoundecanoic acid directed one-pot synthesis of water-soluble fluorescent gold nanoclusters and their use as probes for sensitive and selective detection of Cr³⁺ and Cr⁶⁺ / J. Sun, J. Zhang, Y. Jin // Journal of Materials Chemistry C. — 2013. . — V.1, №1. — P. 138-143.
121. Different sized luminescent gold nanoparticles / J. Zheng, C. Zhou, M. Yu J. Liu // Nanoscale. — 2012. — V. 4, №14. — P. 4073-4083.
122. Plasmon-induced transparency in metamaterials / S. Zhang, D. A. Genov, Y. Wang[et.al.] // Physical Review Letters. — 2008. — V.101, №4. — P. 047401.
123. Plasmonic analogue of electromagnetically induced transparency at the Drude damping limit / N. Liu, L. Langguth, T. Weiss, [et.al.] // Nature materials. — 2009. — V.8, №9. — P. 758-762.
124. Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates / C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, [et.al.] // Nano letters. — 2005. — V.5, №8. — P. 1569-1574.
125. Nie S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering / S. Nie, S. R.Emory // Science. — 1997. — V. 275, №5303. — P. 1102-1106.
126. SPECORD® PC 200 / 205 / 210 / 250 UV VIS Spectrophotometer. — Analytik Jena AG, 2005 . — 43 c.

127. USB4000 fiber optic spectrometer. Installation and operation manual.. — Ocean Optics Inc., 2008. — 34 с.
128. Lumina Fluorescence Spectrometer. Installation Guide. — Thermo Fisher Scientific Inc., 2010 . — 60 с.
129. Микроскоп для клинической лабораторной диагностики МИКМЕД-2. Руководство по эксплуатации Ю-33.22.926-03 РЭ. . — ОАО «ЛОМО», 2008. — 45 с.
130. FluoTime 200. Fluorescence lifetime spectrometer. User's manual, version 3.3. . — PicoQuant GmbH, 2010. — 35 с.
131. Anomalous surfactant-induced enhancement of luminescence quantum yield of cyanine dye J-aggregates / G.Ya. Guralchuk I.K. Katrunov, R.S. Grynyov, A.V. Sorokin // J. Phys. Chem. C. — 2008. — V. 112, № 38. — P. 14762–14768.
132. Lebedenko A.N. Pseudoisocyanine J-aggregate to optical waveguiding crystallite transition: microscopic and microspectroscopic exploration / A.N. Lebedenko G.Ya. Guralchuk, A.V. Sorokin // J. Phys.Chem. B. — 2006. — V. 110 — P. 17772–17775.
133. Features of exciton migration in pseudoisocyanine J-aggregates / A.V. Sorokin I.I. Fylymonova, N.V. Pereverzev, S.L. Yefimova // Func. Mater. — 2012. — V. 19, №4. — P. 498-503.
134. Филимонова И. И. Миграция энергии экситонных возбуждений в J -агрегатах производных псевдоизоцианина в зависимости от условий их формирования : дис. на соискание ученой степени кандидата физ-мат. наук: 01.04.05 / Филимонова Ирина Игоревна. — Харьков, 2013. —133с.
135. Turkevich J. Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold / J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. A Hillier // Discuss Faraday Soc. — 1951. —V.11. — P. 55-75.

136. Izquierdo A. Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly / A. Izquierdo, S.S. On, G. Decher // *Langmuir*. — 2005. — V. 21, №16. — P. 7558-7567.
137. Spray-on organic/inorganic films: A general method for the formation of functional nano- to microscale coatings / M. Lefort G. Popa, E. Seyrek, R. Szamocki [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — V. 49. — P. 10110 – 10113.
138. Spray layer-by-layer assembly can more rapidly produce optical-quality multistack heterostructures / G.M. Nogueira, D. Banerjee, R.E. Cohen, M.F. Rubner // *Langmuir* — 2011. — V. 27. — P. 7860–7867.
139. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna / S. Kühn, U. Hökanson, L. Rogobete, V. Sandoghdar // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V.97. — P. 017402.
140. Bioconjugates of CdTe Nanowires and Au Nanoparticles: Plasmon-Exciton Interactions, Luminescence Enhancement, and Collective Effects / J. Lee, A.O. Govorov, J. Dulka, N.A. Kotov // *Nano Lett.* — 2004. — V.4. — P. 2323-2330.
141. Optical Spectroscopy of Disorder in Molecular Chains (J-aggregates) / Yu.V. Malyukin, O.G. Tovmachenko, G.S. Katrich, K. Kemnitz // *Low Temp. Phys.* — 1998. — V. 24. — P. 879-886.
142. Peyratout C. Aggregation of thiacyanine derivatives on polyelectrolytes / C. Peyratout, L. Daehne // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4. — P. 3032–3039.
143. Control of Exciton Migration Efficiency in Disordered J-aggregates / A.V. Sorokin, I.I. Filimonova, R.S. Grynyov [et.al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — V.114. — C. 1299–1305.
144. H. von Berlepsch Network superstructure of pseudoisocyanine J-aggregates in aqueous sodium chloride solution revealed by cryo-transmission electron

- microscopy / H. von Berlepsch, C. Böttcher // J. Phys. Chem. B. — 2002. — Vol. 106, №12.— P. 3146–3150.
145. Yao H. Morphology transformation of mesoscopic supramolecular J-aggregates in solution / H. Yao, Sh. Kitamura, K. Kimura // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2001. — V.3. — P. 4560-4565.
 146. Kirstein S. J-Aggregates of Amphiphilic Cyanine Dyes: Self-Organization of Artificial Light Harvesting Complexes / S. Kirstein, S. Daehne // Int. J. Photoenergy. — 2007. — V. 2006.— P. 20363.
 147. Fidler H. Optical properties of disordered molecular aggregates: a numerical study / H. Fidler, J. Knoester, D. Wiersma // J. Chem Phys. — 1991. — V. 95. — P. 7880–7890.
 148. Jin Y. Plasmonic fluorescent quantum dots / Y. Jin, X. Gao // Nat. Nanotech. — 2009. —V. 4.— P. 571-576.
 149. Layer-by-layer Self-assembly of Polyelectrolytes on Colloidal Particles / G.B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel [et.al.] // Coll. Surf. A. — 1998. — V.137. — P. 253-266.
 150. Plasmon-Controlled Fluorescence: a New Paradigm in Fluorescence Spectroscopy / J.R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmazinski, [et.al.] // Analyst — 2008. —V.133. — P. 1308–1346.
 151. Crowell J. Radiative Decay of Coulomb-Stimulated Plasmons in Spheres / J. Crowell, R.H. Ritchie // Phys. Rev. — 1968. —T. 172, №2— P. 436-440.
 152. Ritchie R.H. Photon-Plasmon Interaction in a Nonuniform Electron Gas / R.H. Ritchie, R.E. Wilems // I. Phys. Rev. — 1969. —V.178. — P. 372-381.
 153. Kobayashi T. J-aggregates / T. Kobayashi — Singapore : World Scientific Publishing, 2012. — 520.

154. Wurthner F. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. / F. Wurthner, T.E. Kaiser, Ch.R. Saha-Muller // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2011. — V. 50. — P. 3376-3410.
155. Excitation localization effects in nanoscale molecular clusters (J-aggregates) / S. L. Yefimova, A. V. Sorokin, I. K. Katrunov, Yu. V. Malyukin // *Low Temp. Phys.*, — 2011. — T. 37, №2. — P. 157-162.
156. Spectroscopic and AFM Studies on the Structures of Pseudoisocyanine J-Aggregates at a Mica/Water Interface / H. Yao, Sh. Sugiyama, R. Kawabata, H. Ikeda // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — V. 103. — P.4452–4456.
157. Luminescence Properties of the Mixed J-Aggregate of Two Kinds of Cyanine Dyes in Layer-by-Layer Alternate Assemblies / N. Kometani, H. Nakajima, K. Asami, Y. Yonezawa [et.al] // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — V. 104. — P. 9630–9637.
158. Geddes Ch. D. Metal-Enhanced Fluorescence / — Hoboken, NJ : John Wiley & Sons. Inc., 2010. — 641.
159. Plasmon-Controlled Fluorescence: Beyond the Intensity Enhancement / T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li, J. Wang // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2012. — V.3. — P. 191–202.
160. Layer-by-Layer Self-Assembly of Plexcitonic Nanoparticles / B. G. DeLacy, W. Qiu, M. Soljacić, Ch. W. Hsu [et. al] // *Opt. Express.* — 2013. — V. 21. — P. 19103–19112..
161. Zhang W. Semiconductor-Metal Nanoparticle Molecules: Hybrid Excitons and the Nonlinear Fano Effect / W. Zhang, A. O. Govorov, G. W. Bryant // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 97, №14. — P. 146804.
162. H. von Berlepsch Structure of J-aggregates of pseudoisocyanine dye in aqueous solution / H. von Berlepsch, C. Böttcher, S. Dähne // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — V. 104, № 37.— C. 8792–8799.

163. Song K. S. Self-trapped excitons / K. S. Song R. T. Williams. — Berlin, Heidebelberg, New York : Springer-Verlag, 1996. — 453.
164. Optical Spectroscopy on Individual amphi-PIC J-aggregates / E. Lang; A. Sorokin, M. Drechsler; Yu. Malyukin, J. Kohler // Nano Letters. — 2005. — V. 5. — P.2635-2640.
165. Control of Polaron Formation in J-aggregates / I. K. Katrunov, S. L. Yefimova, A. V. Sorokin, Yu. V. Malyukin // Func. Materials. —2010. — V. 17. — P. 52-58.
166. Control of Electron-Lattice Interaction in Organic Nanoclusters / Yu. V. Malyukin, B. A Gnap, A. V. Sorokin, S. L.Yefimova // Opt. Mater. —2012. —V. 32. — P. 2008-2011
167. Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying / Porcel C. H. Izquierdo A., Ball V., Decher G. [et. al.] // Langmuir — 2005. —V. 21(2). — P. 800-802.
168. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles / A. Henglein //Chemical Reviews. — 1989. — V. 89, №8. —P. 1861-1873.
169. Henglein A. Physicochemical properties of small metal particles in solution:" microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition / A. Henglein //The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — V. 97, № 21. —P. 5457-5471.
170. Kamat P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles / P. V. Kamat //The Journal of Physical Chemistry B. — 2002. — V. 106, №32. – P. 7729-7744.
171. In Vivo Tumor Targeting and Spectroscopic Detection with Surface-Enhanced Raman Nanoparticle Tags / X. M. Qian, X.-H. Peng, D. O. Ansari, Q. Q. Yin-Goen [et.al.]// Nat. Biotechnol.— 2008. — V. 26.— P. 83–90.

172. Anger P. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 96. — P. 113002.
173. Optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence / O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh, B.D. MacCraith // *Plasmonics*, — 2007. — V. 2, № 1. — P. 15-22.
174. Facile and Efficient Approach to Speed up Layer-by-Layer Assembly: Dipping in Agitated Solutions / Y. Fu S.-J. Li, J. Xu [et. al.] // *Langmuir* — 2011.—V. 27, №2.— P. 672–677.
175. Ventra M. Heflin Introduction to Nanoscale Science and Technology / M. Ventra, Di S. Evoy, J.R. Heflin. — New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2004. —543.
176. Singh J. Excitation Energy Transfer Processes in Condensed Matter. Theory and Applications / J. Singh. — N. Y. : Springer Science+Business Media, 1994. —276.
177. Metal-Enhanced Excimer (P-type) Fluorescence / Y. Zhang, K. Aslan, M. J. Previte, C. D. Geddes // *Chem Phys Lett.* — 2008. — V. 458, №1-3. — P. 147–151.
178. Malyukin Yu.V. Features of Exciton Dynamics in Molecular Nanoclusters (J-Aggregates): Exciton Self-Trapping (Review Article) / Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin, V.P. Semynozhenko // *Low Temp. Phys.* — 2016. — V. 42, №6. — P. 429–440.
179. Effect of Localized Surface-Plasmon Mode on Exciton Transport and Radiation Emission in Carbon Nanotubes / O. Roslyak, Ch. Cherqui, D.H. Dunlap, A. Piryatinski // *J. Phys. Chem. B.* — 2014. — V. 118. — P. 8070–8080.